NOV 16 1928

1928

No. 3, 4 u. 5

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY, K. ELBS
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

NEUE FOLGE, BAND 120

DRITTES, VIERTES UND FÜNFTES HEFT

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. —.

Inhalt

Seite

Mitteilungen aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller, Umwandlung von Chinazolonen in Triazolderivate. (Nach Versuchen von Willi Köhler, Siegfried Gottfried, Herbert Arnold und Helmut Herrmann) 49

Gustav Heller und Ludwig Hessel, Über 4-Chlor-2-aminobenzoesäure 64

Ernst Darmstaedter, Zur Geschichte des Äthers (Diäthyläthers). 74

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

192. Alfred Bertho, Die Reaktionen der starren Azide. (Zusammenfassende Abhandlung) 89

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Ernst Deussen, Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe 119

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilungen aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

Umwandlung von Chinazolonen in Triazolderivate

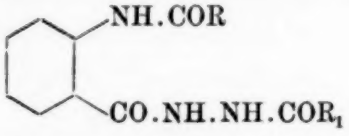
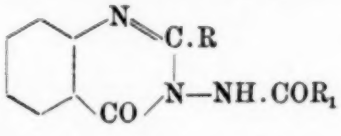
Von

Gustav Heller

(Nach Versuchen von **Willi Köhler, Siegfried Gottfried, Herbert Arnold** und **Helmut Herrmann**)

(Eingegangen am 25. Juli 1928)

Einige der aus Diacyl-o-aminobenzhydraziden (Formel I) erhältlichen[1]) Chinazolonderivate (II) erleiden im Gegensatz zu

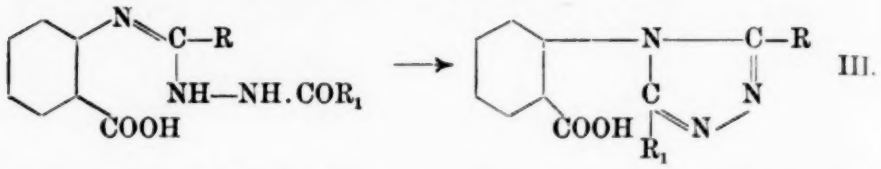
I.  II. 

den sonst durchgängig beständigen, hierher gehörigen Substanzen beim Kochen mit verdünnter Natronlauge eine Umwandlung; sie gehen in Lösung und beim Ansäuern scheiden sich Verbindungen von saurer Natur ab, welche den Ausgangssubstanzen isomer sind. Weniger glatt verläuft die Reaktion unter gleichen Bedingungen bei den Diacylhydraziden selbst, so daß offenbar die Bildung der Chinazolonderivate vorhergeht.

Die neuen Verbindungen enthalten eine Carboxylgruppe, was daraus hervorgeht, daß sie krystallisierende Salze und leicht verseifbare Ester geben, ferner wurde in einem Falle die Carboxylgruppe über das Chlorid in das Carbonanilid übergeführt. Im übrigen sind die Moleküle außerordentlich stabil; sie werden von kochendem Essigsäureanhydrid, von konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig und Salzsäure bis 200° nicht angegriffen, ebenso nicht in alkalischer Lösung von Zink-

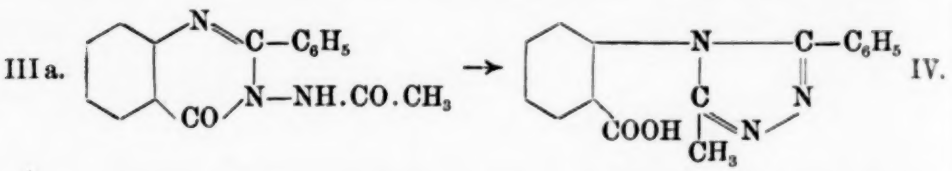
[1]) Dies. Journ. [2] **111**, 36 (1925).

staub und Kaliumpermanganat; auch Chromsäure und Eisessig wirkt bei 100° nicht ein, ferner sind die Substanzen unempfindlich gegen salpetrige Säure. Es ergab sich daraus die Vermutung, daß ein neuer Ring entstanden sei, welcher der Triazolreihe angehört. Die Umsetzung kann so gedeutet werden, daß sich der Chinazolonring öffnet und dann in anderer Weise schließt, entsprechend folgendem Schema:



III.

Die Umsetzungen sind eingehend bei dem 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-1,3,4-triazol (IV) verfolgt worden, welches aus 2-Phenyl-3-acetylamino-4-chinazolon (IIIa) oder der zugehörigen Diacetylverbindung durch zweistündiges Erhitzen mit verdünnter Natronlauge entsteht, nach dem Schema:



IV.

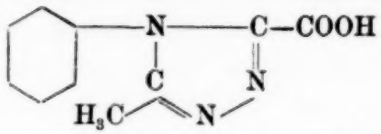
Auffallend ist, daß die isomere Substanz, das 2-Methyl-3-benzoylamino-4-chinazolon[1]) die gleiche Isomerisation nicht erleidet. Unter denselben Bedingungen wurde hier nur eine Spur des Triazols IV erhalten; es muß also entweder beim Kochen mit Alkali oder auch bei der vorhergehenden Darstellung der Substanz in entsprechend geringem Umfange eine Vertauschung der Reste stattgefunden haben. Es liegt offenbar an den Stabilitätsverhältnissen des Chinazolonringes, daß in dem einen Falle die Umlagerung nicht erfolgt.

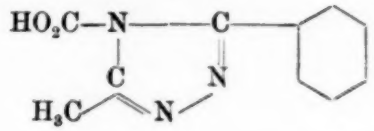
Um endgültige Beweise für das Vorhandensein von Triazolen zu erbringen, sollte die Substanz durch Nitrieren, Reduzieren und Oxydation abgebaut werden, doch verlief schon die Einwirkung von Salpetersäure unter verschiedenen Bedingungen so wenig glatt, daß dieser Weg verlassen wurde. Dagegen ergab die Oxydation in salpetersaurer Lösung mit Kalium-

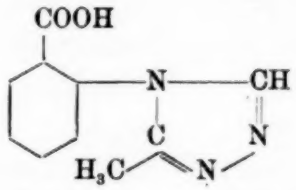
[1]) Dies. Journ. [2] **111**, 45 (1925).

permanganat eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_9O_2N_3$, die also noch den ganzen Stickstoff enthielt. Damit kann wohl das Vorhandensein des Triazolrings als gesichert gelten.

Fragt man sich nun, wie das Oxydationsprodukt konstituiert ist, so kommen nach der Herleitung folgende drei Formeln in Betracht, von denen keine bekannt ist.

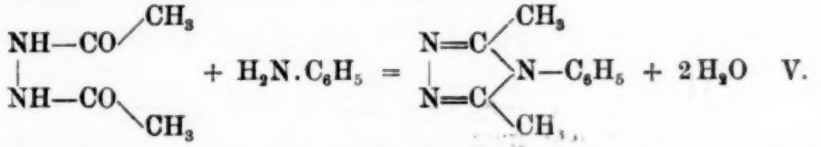




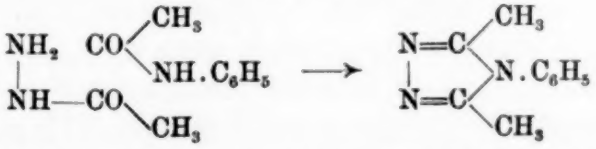


Die zweite, mit dem Carboxyl am Stickstoff, dürfte unter den Entstehungsbedingungen nicht beständig sein.

Es sollte nun versucht werden, solche 1,2,4-Triazole nach bekannten Methoden darzustellen. Pellizzari[1]) kondensierte Diacylhydrazide und Basen in folgender Art:



Ferner konnte er dieselben Substanzen aus Monoacylhydraziden und acylierten Basen bei 170—300° erhalten:



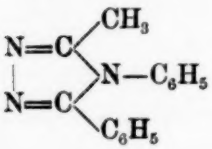
M. Busch[2]) verbesserte die erste Methode dadurch, daß er die Kondensation in Gegenwart von P_2O_5 und PCl_5 ausführte, doch war auch hierbei ein Erhitzen auf über 180° erforderlich. Die hohen Temperaturen ließen es von vornherein recht aussichtslos erscheinen, zu den Triazolcarbonsäuren durch direkte Kondensation zu gelangen, da eine Kohlendioxyd-

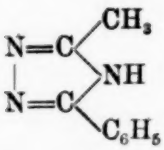
[1]) Chem. Zentralbl. **1901**, II, 124.
[2]) Dies. Journ. [2] **89**, 319 (1914).

abspaltung fast selbstverständlich ist; ferner scheinen 1,2,4-Triazole, welche an den Kohlenstoffatomen verschiedene, beziehungsweise einen Substituenten enthalten, nicht bekannt geworden zu sein.

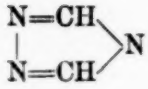
Um die zunächst als Ausgangsmaterialien in Betracht kommenden Substanzen, Acetylbenzhydrazid und Acetylformylhydrazid, bei möglichst niedriger Temperatur mit Basen, z. B. Anilin, zu kondensieren, wurde ein Gemisch dieser mit ihrem salzsauren Salz verwandt, welches bei Wasserbadtemperatur oder wenig höher reagiert, doch entsteht dabei Dibenzoylhydrazid und bei 140° auch Benzanilid. Die gleichen Reaktionsprodukte sind bei der Einwirkung von Anilin auf Azodibenzoyl nachgewiesen.[1])

Die mit salzsaurem p-Toluidin, der Base und den Hydraziden bis 140° durchgeführten Versuche gaben analog neben Dibenzhydrazid Benz-p-toluid. Auch wurde bei dem Versuch, Benzacethydrazid mit Anilin bei dessen Siedetemperatur zu kondensieren, keine Triazolbildung beobachtet; dagegen trat nach Zugabe von P_2O_5 die erwartete Reaktion ein und konnten so einige hierher gehörige Substanzen erhalten werden, nämlich 1,5-Diphenyl-2-methyl-1,3,4-triazol (VI); die homologen Ver-

VI. 



VII.



VIII.

bindungen wurden mit p- und o-Toluidin gewonnen. Im letzten Falle war die Ausbeute am besten, etwa 10% der Theorie.

Die Darstellung eines nicht am Stickstoff substituierten Triazols, des 2-Methyl-5-phenyl-1,3,4-triazols (VII) gelang durch 13 stündiges Erhitzen von Benzhydrazid und Acetamid auf 230—260° in geringer Ausbeute.

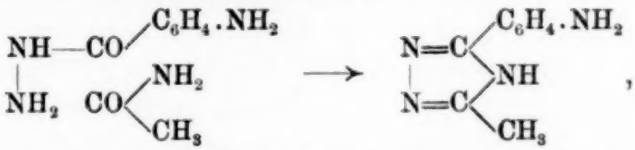
Dagegen ließen sich 2-Methyltriazole nicht erhalten. Beim Erhitzen von Acetylformylhydrazid mit Anilin und P_2O_5 entstand nicht 1-Phenyl-2-methyltriazol, sondern das schon von Pellizzari erhaltene 1-Phenyl-2,5-dimethyltriazol. Acethydrazid und Formanilid ergaben das von den gleichen For-

[1]) Stollé, Ber. 45, 278 (1912).

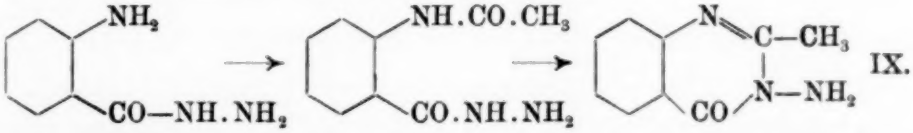
schern aus Formhydrazid und Formanilid dargestellte 1-Phenyl-1,3,4-triazol VIII.

Diese Ergebnisse ließen es zur Gewißheit werden, daß nach obigen Methoden eine direkte Kondensation von Hydraziden mit Carbonsäuren nicht möglich sei.

Der Versuch, o-Aminobenzhydrazid mit Acetamid zu kondensieren, entsprechend dem Schema

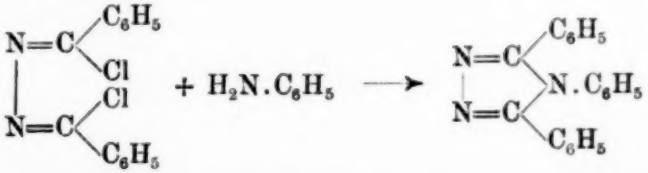


um dann nachträglich die Amino- in die Carboxylgruppe überzuführen, zeigte, daß Acetamid acylierend wirkte, wodurch 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon[1]) entstand:



IX.

Schließlich lassen sich 1,3,4-Triazole aus Hydrazidchloriden und Basen herstellen[2]):



Da die Umsetzungen schon bei etwas niedrigerer Temperatur erfolgen, erschien es aussichtsvoll, den analogen Weg mit Benzacetylhydrazid und Anthranilsäure einzuschlagen, doch gelang die Herstellung des Chlorids nicht. Chloriert man nämlich Acetbenzhydrazid, so entsteht eine Substanz, welche 4 Atome Chlor enthält und vermutlich die Konstitution

$$Cl_2HC.C(Cl)=N-N=(Cl)C.C_6H_5 \quad X.$$

besitzt. Es soll versucht werden, den Abbau bei dem 1-(Carboxyphenyl)-2,5-diphenyl-1,3,4-triazol durchzuführen.

---

[1]) Bogert u. Gortner, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 944 (1909); G. Heller, Ber. **48**, 1191 (1915).

[2]) Stollé, dies. Journ. [2] **73**, 278 (1906). Eine weitere von M. Busch angegebene Methode kommt hier nicht in Betracht.

Beschreibung der Versuche

1-(Carboxyphenyl)-2,5-di-phenyl-3,4-triazol (Formel III), Köhler

7 g Dibenzoyl-o-aminobenzhydrazid[1]) wurden in 150 ccm verdünnter Natronlauge 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei es unter schwacher Gelbfärbung ziemlich rasch in Lösung ging. Die nach dem Erkalten filtrierte Flüssigkeit wurde mit Essigsäure angesäuert und der Niederschlag (Filtrat A) aus Alkohol krystallisiert, wobei wohlausgebildete Körner vom Schmp. 310° erhalten wurden. Ausbeute 1,5 g = 21% der Theorie. Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, heißem Alkohol, Sodalösung, schwer in Benzol, Chloroform, konz. HCl; bildet ein in Alkali schwer lösliches Natriumsalz.

0,1135 g gaben 0,3075 g CO_2 und 0,0463 g H_2O.
0,0888 g „ 9,5 ccm N bei 18° und 744 mm.
0,1325 g, mit Phenolphthalein titriert, verbrauchten 3,91 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_2N_3$:		Gefunden:
C	73,9	73,89%
H	4,39	4,56 „
N	12,31	12,29 „

Mol.-Gew.: Berechnet: 347. Gefunden: 340.

Aus dem Filtrat A fällt auf Zusatz von Mineralsäure Benzoesäure aus und in der salzsauren Lösung ließ sich durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol nach Anschütz Anthranilsäure nachweisen.

Das Triazol entsteht glatter unter denselben Bedingungen aus 2-Phenyl-3-benzoylamino-4-chinazolon. Es wird durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 200°, kochendes Essigsäureanhydrid, ferner durch Permanganat und Zinkstaub in alkalischer Lösung, sowie durch Chromsäure in Eisessig nicht angegriffen.

2-Phenyl-3-diacetylamino-4-chinazolon

1 g 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon wurde mit 8 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde rückfließend erhitzt. Durch Ein-

[1]) Dies. Journ. [2] 111, 46 (1925).

gießen in Wasser entstand eine Krystallmasse, die aus Alkohol in hexagonalen Tafeln vom Schmp. 153° sich ausschied.

0,0642 g gaben 7,3 ccm N bei 23° und 761 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_3N_3$:		Gefunden:
N	13,08	13,13 %

Die Substanz ist im allgemeinen leicht löslich.

1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazol (IV)

Kocht man 2 g Diacetylaminochinazolon oder die Monoacetylverbindung IIIa 2 Stunden mit verdünnter Lauge, wobei alsbald Lösung erfolgt, so fällt nach dem Ansäuern mit Essigsäure die neue Substanz in derben Krystallen aus, welche bei 140—145° im Krystallwasser schmelzen, wieder fest werden und dann bei 240° sich verflüssigen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man sogleich eine bei 241° schmelzende Verbindung. Die Ausbeute beträgt 76% der Theorie. Die Substanz ist im allgemeinen leicht löslich, schwer in Benzol und Ligroin; sie ist ebenfalls sehr beständig und wird auch durch Alkalischmelze bis 270° im wesentlichen nicht verändert, reagiert auch nicht mit salpetriger Säure, und löst sich leichter in Salzsäure als das 5-Phenylderivat.

0,1135 g gaben 0,289 g CO_2 und 0,046 g H_2O.
0,1575 g „ 20,85 ccm N bei 20° und 752 mm.
0,2004 g verbrauchten 7,6 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_2N_3$:		Gefunden:
C	68,81	68,4 %
H	4,65	4,5 „
N	15,05	15,26 „

Mol.-Gew.: Berechnet: 279. Gefunden: 263.

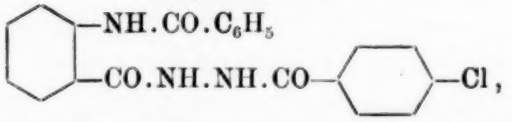
Der Methylester, mit 5 Teilen Methanol und einem Teil konzentrierter Schwefelsäure dargestellt, scheidet sich aus der Chloroformlösung auf Zugabe von Petroläther in feinen Nadeln vom Schmp. 156° ab; beim höheren Erhitzen tritt Violettfärbung ein. Ist im allgemeinen leicht löslich und wird durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge zur Säure vom Schmelzpunkt 241° verseift. ($C_{17}H_{15}O_2N_3$: ber. C 69,6, H 5,1, N 14,3; gef. C 69,47, H 5,02, N 14,4%.) (Gottfried.)

0,074 g in 0,738 g Campher gaben eine Depression von 14°.
0,0273 g in 0,514 g „ „ „ „ „ 7,5°.
Mol.-Gew.: Berechnet: 293. Gefunden: 286, 284.

Der Äthylester, in analoger Weise dargestellt, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 165°.

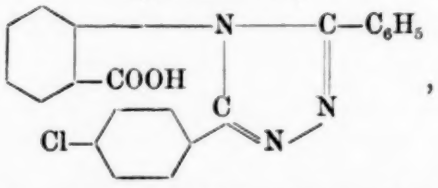
Kocht man das dem 2-Phenyl-3-acetylamino-4-chinazolon isomere 2-Methyl-3-benzoylamino-4-chinazolon in ganz gleicher Weise mit verdünnter Natronlauge, so läßt sich in sehr geringer Menge das gleiche 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazol vom Schmp. 241° isolieren.

Benzoyl-o-aminobenzoesäure-p-(chlorbenzoyl)-hydrazid,



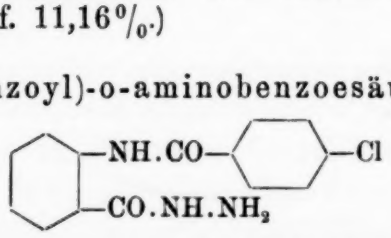
entsteht aus Benzoylaminobenzoesäurehydrazid und p-Chlorbenzoylchlorid in Pyridin und krystallisiert aus Eisessig, ist leicht löslich und schmilzt bei 175°. (N ber. 10,67; gef. 10,71%.)

1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-(p-chlorphenyl)-3,4-triazol,



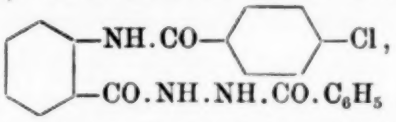
durch Kochen mit verdünnter Natronlauge dargestellt, schmilzt bei 204° und krystallisiert aus Alkohol. ($C_{21}H_{14}O_2N_3Cl$: ber. N 11,19; gef. 11,16%.)

(p-Chlorbenzoyl)-o-aminobenzoesäurehydrazid,



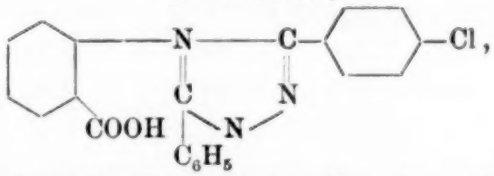
Bei Zugabe von p-Chlorbenzoylchlorid zur Essigesterlösung von o-Aminobenzhydrazid bildet sich ein Gemenge von Mono- und Di-(chlorbenzoyl)-aminobenzhydrazid, von denen ersteres beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Lösung geht und mit Sodalösung ausgefällt wird. Aus Eisessig krystallisiert, schmilzt die Verbindung bei 225°. ($C_{14}H_{12}O_2N_3Cl$: N ber. 14,5, gef. 14,45%.)

(p-Chlorbenzoyl)-o-aminobenzoesäurebenzoylhydrazid,



entsteht aus der vorigen Verbindung durch Benzoylieren in Pyridinlösung, krystallisiert aus Alkohol und schmilzt bei 213°. ($C_{21}H_{16}O_3N_3Cl$: ber. C 64,04, H 4,07, N 10,67; gef. C 63,95, H 4,02, N 10,78%.)

1-(o-Carboxyphenyl)-2-(p-chlorphenyl)-5-phenyl-3,4-triazol,

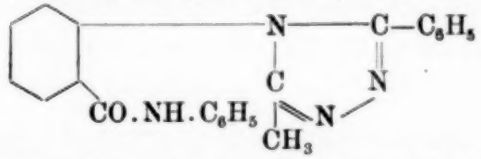


wird durch Kochen des Diacylhydrazids mit verdünnter Natronlauge und Ansäuern mit Salzsäure erhalten, krystallisiert aus verdünntem Alkohol und schmilzt bei 212°. ($C_{21}H_{14}O_2N_3Cl$: ber. N 11,19; gef. 11,24%.)

Das bei der obigen Trennung mit verdünnter Salzsäure ungelöst gebliebene (p-Chlorbenzoyl)-aminobenzoesäure-(p-chlorbenzoyl)-hydrazid wird durch Krystallisation aus Eiessig in Nadeln vom Schmp. 227° (unter Gasentwicklung) gewonnen. ($C_{21}H_{15}O_3N_3Cl_2$: ber. N 9,79; gef. 9,83%.)

1-(Carboxyphenyl)-2,5-di-(p-chlorphenyl)-3,4-triazol entsteht durch Kochen mit Alkali aus dem Dichlorbenzoylhydrazid, wird durch Essigsäure gefällt und kann durch das krystallisierende Natriumsalz gereinigt werden; die aus Alkohol abgeschiedene Säure schmilzt bei 345°. ($C_{21}H_{13}O_2N_3Cl_2$: ber. N 10,22; gef. 10,30%.) Die Säure ist einbasisch. ($C_{21}H_{12}O_2N_3Cl_2Na$: ber. Na 5,31; gef. 5,24%.)

1-(o-Benzanilido)-2-phenyl-5methyl-3,4-triazol (Arnold),



1 g 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazol wurde mit etwas PCl_3 angefeuchtet, mit 0,75 g PCl_5 versetzt und

allmählich bis zur Verflüssigung und Beendigung der Salzsäureentwicklung erwärmt, dann mit trockenem Benzol vermischt und unter Kühlung langsam überschüssiges Anilin zugegeben, sodann noch einige Zeit erwärmt. Die abgeschiedene Substanz wurde mit Wasser, dann mit Sodalösung behandelt und aus Essigester krystallisiert. Außer in Benzol und Ligroin ist die Verbindung gut löslich und bildet feine Nadeln vom Schmp. 253°.

0,071 g gaben 0,1948 g CO_2 und 0,0305 g H_2O.
0,0758 g „ 10,35 ccm N bei 21° und 756 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{18}ON_4$:		Gefunden:
C	74,58	74,83 %
H	5,12	4,81 „
N	15,83	15,77 „

Nitrierung des 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazols

3 g gepulverte Substanz wurden mit etwas Schwefelsäure versetzt und ein Gemisch von 3 g starker Salpetersäure und 9 g konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlung zugegeben, später wurde noch einige Zeit auf 50—60° erhitzt, bis alles gelöst war. Nach vorsichtigem Verdünnen mit Wasser schied sich auf Zugabe von Natriumacetat ein Öl ab, welches allmählich fest wurde. Beim Ausziehen mit heißem Wasser wurden gelbe neben farblosen Nadeln erhalten. Durch weiteres Ausziehen mit wenig heißem Wasser resultierte im wesentlichen die farblose Substanz, die sich über ein in starkem Alkali schwer lösliches Natriumsalz reinigen ließ. So verblieb schließlich eine im allgemeinen leicht lösliche, aus Wasser in büschelförmig angeordneten Nadeln krystallisierte Verbindung vom Schmp. 273° in geringer Menge, welche sich als Dinitroderivat erwies. Die gelbe Substanz wurde nicht rein erhalten.

0,0463 g gaben 7,65 ccm N bei 17° und 745 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{11}O_6N_5$:		Gefunden:
N	18,98	18,93 %

Andere Versuchsbedingungen ergaben kein günstigeres Resultat, so daß die Versuche abgebrochen wurden.

Oxydation des 1-(Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazol in saurer Lösung

10 g der Verbindung wurden in 55 g konzentrierter Salpetersäure gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Abscheidung versetzt und bei 40° mit konzentrierter Permanganatlösung bis zum Bestehenbleiben der roten Farbe behandelt, dann bis höchstens 55° weiter oxydiert, vom Braunstein abfiltriert, dieser mit heißem Wasser ausgezogen und die vereinigten Filtrate auf etwa 70 ccm eingedampft; auf Zugabe von 15 prozent. Silbernitratlösung fiel ein Silbersalz aus, welches mit verdünnter Salzsäure durch gelindes Erwärmen zerlegt wurde; das Filtrat wurde mit Natriumacetat bis zur dauernden Trübung versetzt. Nach dem Stehen über Nacht hatten sich Krystalle abgeschieden, die aus Wasser und dann mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Man erhielt so feine lange Nadeln vom Schmp. 259°, welche sich in Soda und verdünnten Mineralsäuren lösten.

4,700 mg gaben 10,240 mg CO_2 und 2,010 mg H_2O.
4,530 mg „ 9,850 mg CO_2 „ 1,910 mg H_2O.
3,395 mg „ 0,612 ccm N bei 22° und 759 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2N_3$:		Gefunden:	
C	59,1	59,41	59,29 %
H	4,4	4,79	4,72 „
N	20,7	20,42	— „

Diacetylbenzhydrazid, $C_6H_5CO.NH.N(CO.CH_3)_2$ (Herrmann)

Wird bei der Darstellung des Acetylbenzhydrazids[1]) das Benzhydrazid nicht vorsichtig mit Essigsäureanhydrid umgesetzt und die Lösung bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich das Diacetylderivat aus und gibt, aus Wasser umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 152°. Es ist löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, schwer in Äther und Ligroin. Ausbeute 90% der Theorie.

4,817 mg gaben 10,61 mg CO_2 und 2,37 mg H_2O.
0,106 g „ 12,15 ccm N bei 19,5° und 750 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3N_2$:		Gefunden:
C	60,0	60,08 %
H	5,49	5,49 „
N	12,73	13,12 „

[1]) Curtius u. Struve, dies. Journ. [2] 50, 298 (1894).

Acetylformylhydrazid.

Formylhydrazid[1]) wurde nach und nach in eisgekühltes Essigsäureanhydrid gegeben, so daß eine Erwärmung vermieden wurde. Nach einigem Stehen erstarrte die Lösung; man preßt gut ab, wäscht mit Äther nach und krystallisiert aus absolutem Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 96°, die Ausbeute beträgt etwa 70% der Theorie.

3,54 mg gaben 0,849 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für $C_3H_6O_2N_2$:		Gefunden:
N	27,45	27,65 %

Wird bei der Acetylierung nicht gut gekühlt, so bildet sich Diformylhydrazid vom Schmp. 158°, welches sich mit der von Schöfer und Schwan[2]) dargestellten Substanz identisch erwies.

Benzacethydrazid, Anilin und salzsaures Anilin.

2 g Benzacethydrazid wurden mit 8 g Anilin und 3 g salzsaurem Anilin 3 Stunden auf dem Wasserbade unter Umrühren erhitzt. Nach dem Erkalten und Verreiben mit verdünnter Salzsäure schied sich eine Substanz ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 237° schmolz und nach Eigenschaften und Mischschmelzpunkt mit Dibenzhydrazid identisch war.

5,03 mg gaben 0,528 ccm N bei 23° und 755 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
N	11,7	12,02 %

Wurde der Ansatz ebensolange auf 140° erhitzt, so enthielt der Rückstand Benzanilid beigemischt, welches durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol und Alkohol vom Dibenzhydrazid getrennt werden konnte. Ein Kondensationsprodukt ließ sich nicht nachweisen.

Der analoge Ansatz mit p-Toluidin und dessen salzsaurem Salz ergab neben Dibenzhydrazid p-Benztoluid.

1,5-Di-phenyl-2-methyl-1,3,4-triazol (VI)

1,78 g Acetylbenzhydrazid, 1,9 g Anilin und 2,1 g P_2O_5 wurden gut verrührt und im Ölbad mit Steigrohr 45 Minuten zum Sieden erhitzt. Die erstarrte Schmelze wurde zerrieben

[1]) Schöfer u. Schwan, dies. Journ. [2] 51, 180 (1895).
[2]) Dies. Journ. [2] 51, 182 (1895).

und mehrmals mit Wasser ausgekocht (der dunkle Rückstand ließ sich nicht krystallisieren), wobei überschüssiges Anilin abdestillierte, während das gebildete Triazol in Lösung ging und beim Erkalten sich ausschied. Es zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 161°, 0,2 g.

4,915 mg gaben 13,89 mg CO_2 und 2,51 mg H_2O.
4,46 mg „ 0,704 ccm N bei 21° und 745 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3$:		Gefunden:
C	76,6	77,07 %
H	5,57	5,67 „
N	17,88	17,97 „

Die Substanz ist leicht löslich und bildet mit alkoholischer Pikrinsäure ein Pikrat von Schmp. 182°; andere charakteristische Salze wurden nicht erhalten. Mit alkoholischem Silbernitrat gibt die Basenlösung eine weiße Fällung.

1-p-Tolyl-2-methyl-5-phenyl-1,3,4-triazol

Es wurden 1,8 g Acetylbenzhydrazid, 2,1 g p-Toluidin und 2,1 g P_2O_5 eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorher und die Substanz wurde aus Aceton umkrystallisiert. Schmp. 162,5°, Ausbeute 0,16 g.

4,735 mg gaben 0,670 ccm N bei 19° und 764 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3$:		Gefunden:
N	16,88	16,63 %

Löst man in verdünnter Salzsäure und gibt konzentrierte Säure hinzu, so scheidet sich allmählich das Chlorhydrat vom Schmp. 205—210° in derben Krystallen ab. Das Pikrat entsteht durch Vermischen der wäßrigen Lösungen und bildet Nadeln vom Schmp. 160—162°.

1-o-Tolyl-2-phenyl-5-methyl-1,3,4-triazol

Die in analoger Weise erhaltene Schmelze wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Lauge alkalisiert. Die beim Stehen abgeschiedene Substanz wurde mehrmals aus Aceton krystallisiert. Schmp. 177,5°, Ausbeute 0,26 g.

4,15 mg gaben 0,604 ccm N bei 19° und 755 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3$:		Gefunden:
N	16,88	16,90 %

Die Verbindung ist leicht löslich und gibt ein Chlorhydrat, welches gegen 210° schmilzt. Das Pikrat (in alkoholischer Lösung dargestellt) verflüssigt sich bei 186°.

2-Phenyl-5-methyl-1,3,4-triazol (VII)

2,1 g Benzhydrazid und 0,9 g Acetamid wurden im Ölbade 6 Stunden auf 230—240° und anschließend 7 Stunden auf 250—260° erhitzt. Das Produkt löste man in verdünnter Salzsäure und alkalisierte mit Soda, worauf sich ein Öl abschied, welches mit Benzol aufgenommen wurde; nach dem Einengen der Lösung krystallisierte das Triazol in farblosen Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus dem gleichen Solvens bei 164,5° schmolzen, 0,35 g.

1,411 mg gaben 0,320 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_9H_9N_3$:		Gefunden:
N	26,42	26,42 %

Die Verbindung ist leicht löslich, sie gibt in Alkohol ein Pikrat vom Schmp. 158°, das Chlorhydrat schmilzt gegen 230°.

Das Filtrat der Benzollösung enthielt noch etwas Dibenzhydrazid.

1-Phenyl-2,5-dimethyl-1,2,4-triazol (V)

1 g Acetylformylhydrazid wurden mit 4 g Anilin und 2 g P_2O_5 2 Stunden auf 190—200° und eine Stunde auf 230° erhitzt. Die Lösung in verdünnter Salzsäure wurde mit Soda versetzt und das Anilin mit Wasserdampf abgetrieben, der Rückstand eingedampft und mit heißem Benzol ausgezogen. Die durch Konzentration in geringer Menge erhaltenen Krystalle schmolzen nach viermaligem Umkrystallisieren bei 236° und erwiesen sich als identisch mit 1-Phenyl-2,3-dimethyl-1,2,4-triazol.

4,125 mg gaben 10,43 mg CO_2 und 2,25 mg H_2O.
3,814 mg „ 9,610 mg CO_2 und 2,130 mg H_2O.
2,691 mg „ 0,558 ccm N bei 20° und 751 mm.
2,39 mg „ 0,495 ccm N bei 21° „ 758 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3$:		Gefunden:	
C	69,32	68,95	68,72 %
H	6,30	6,10	6,21 „
N	24,27	23,87	23,90 „

Acethydrazid und Formanilid. 1-Phenyl-1,3,4-triazol (VIII)

4 g Acethydrazid wurden mit 8 g Formanilid eine Stunde auf 150°, 2 Stunden auf 200° und 4 Stunden auf 230° er-

hitzt. Die Schmelze wurde mit Soda eingedampft und mit Benzol ausgezogen. Die erhaltenen wenigen Krystalle schmolzen nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 122°, das Pikrat bei 172°.

4,290 mg gaben 10,45 mg CO_2 und 1,76 mg H_2O.
4,89 mg „ 1,232 ccm N bei 21° und 749 mm.

Berechnet für $C_8H_7N_3$:		Gefunden:
C	66,18	66,42 %
H	4,86	4,59 „
N	28,96	28,82 „

2-Methyl-3-amino-4-chinazolon aus o-Aminobenzhydrazid und Acetamid

Die Verbindung bildete sich durch Erhitzen von 3 g o-Aminobenzhydrazid mit 1,2 g Acetamid auf 200° während 6 Stunden. Die in verdünnter Salzsäure gelöste Schmelze schied auf Zusatz von Soda das Chinazolon ab, welches sich nach der Reinigung mit einem Vergleichspräparat identisch erwies. Aus dem eingedampften Filtrat ließ sich mit Alkohol ein grünliches Öl ausziehen, welches nicht krystallisierte.

Dichloracetylbenzhydrazidchlorid (X)

1,78 g Acetylbenzhydrazid wurden mit 8 g PCl_5 gut verrieben, worauf Reaktion und Verflüssigung eintrat, die durch gelindes Erwärmen bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung vervollständigt wurde. Nach einigem Stehen wurde verschiedentlich mit Äther ausgezogen, dieser mit Eisstückchen behandelt und die Ätherschicht mit Soda stehen gelassen. Nach dem Konzentrieren des Lösungsmittels schieden sich Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 143° schmolzen, Ausbeute 90 mg.

4,47 mg gaben 6,33 mg CO_2 und 0,72 mg H_2O.
5,04 mg „ 0,425 ccm N bei 22° und 758 mm.
8,955 mg „ 18,34 mg AgCl.

Berechnet für $C_9H_6N_2Cl_4$:		Gefunden:
C	38,3	38,62 %
H	2,13	1,80 „
N	9,93	9,79 „
Cl	49,95	50,64 „

Versuche, die Substanz mit Natriumalkoholat umzusetzen, gaben unbefriedigende Resultate.

Über 4-Chlor-2-aminobenzoesäure

Von

Gustav Heller und **Ludwig Hessel**

(Eingegangen am 25. Juli 1928)

Aus den Arbeiten über Anthranilsäure hat sich ergeben, daß die Substanz in heterocyclische Verbindungen übergeführt werden kann, welche den viergliedrigen Ring der Acylanthranile, den Fünferkern der Indigoreihe, oder den sechsgliedrigen Ring der Chinazolone, des Benzazimids und anderer Substanzen enthalten.

Durch das Entgegenkommen der I. G. Farbenindustrie stand uns die monosubstituierte 4-Chlor-2-aminobenzoesäure, welche nach dem D.R.P. 244207 aus 2,4-Dichlorbenzoesäure durch Einwirkung von Ammoniak bei Gegenwart von Kupferverbindungen erhalten worden war, zur Verfügung. Die gleiche Substanz ist von Kohn[1]), vom 4-Chloracetanilid ausgehend, gewonnen worden und neuerdings auch von Hunn[2]) aus 2-Nitro-4-chloranilin. Wir hielten es für angezeigt zu untersuchen, ob die Tendenz zur Bildung der verschiedenen Ringsysteme hier zu abweichenden Reaktionen führen würde, was aber in keinem Falle vorwiegend zutraf.

Das aus dem Methylester der Säure mit Hydrazinhydrat erhaltene 4-Chlor-2-aminobenzhydrazid gab mit Essigsäureanhydrid eine Diacetylverbindung. Da nach G. Heller[3]) die erste Acetylgruppe in den Hydrazinrest, die zweite aber in die Aminogruppe eintritt, wodurch Substanzen entstehen, welche in verdünnten Säuren nicht löslich sind, dürfte hier aus der leichten Löslichkeit in Mineralsäuren zu schließen sein, daß die Aminogruppe nicht acetyliert ist; da ferner die Substanz auch in Alkali löslich ist, was nur durch Enolisierung der

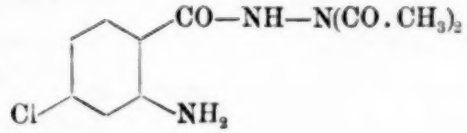
---

[1]) Monatsh. **22**, 485 (1901).

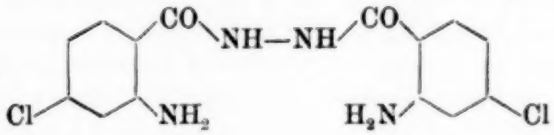
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1024; Chem. Zentralbl. **1923**, III, 920.

[3]) Dies. Journ. [2] **111**, 40 (1925).

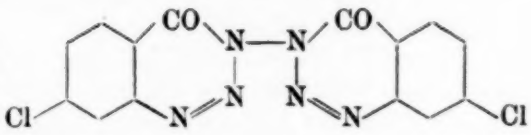
CO—NH-Gruppe erklärt werden kann, befinden sich wahrscheinlich beide Acetylgruppen an demselben Stickstoffatom, entsprechend Formel I.

I. 

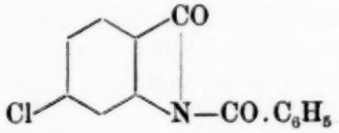
Die aus dem Anthranilsäurehydrazid durch Erhitzen auf 200° erhältliche Substanz ist nach der Untersuchung von G. Heller und Reichardt[1]) Di-(anthranilsäurehydrazid). Die gleiche Struktur, entsprechend der Formel II, kommt dem

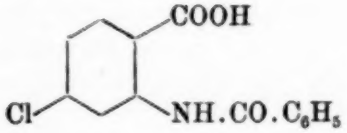
II. 

sich leicht bildenden Chlorderivat zu, wobei auffallend ist, daß die Substanz von Alkali nur schwierig aufgenommen wird. Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht die Verbindung in das Dichlorbisbenzazimid III über.

III. 

Wie bei der Benzoylierung der Anthranilsäure in Pyridin[2]) Benzoylanthranil neben Benzoylanthranilsäure entsteht, so bilden sich hier zu etwa gleichen Teilen 4-Chlor-2,1-benzoylanthranil IV neben 4-Chlor-2-benzoylanthranilsäure V.

IV. 



V.

Nach G. Heller[3]) addiert Benzoylanthranil in alkoholischer Lösung Hydrazin, ebenso entsteht hier 6-Chlor-3-phenyl-

---

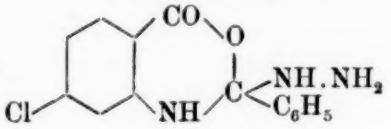
[1] Dies. Journ. [2] **118**, 146 (1928).

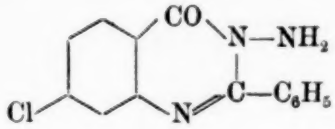
[2]) G. Heller u. Fiesselmann, Ann. Chem. **324**, 134 (1902); Ber. **48**, 1184 (1915).

[3]) Ber. **48**, 1186 (1915).

3-hydrazino-3,4-dihydrobenzoxazon VI[1]) und diese Substanz lagert sich beim Erhitzen mit Eisessig unter Austritt von Wasser in 7-Chlor-2-phenyl-3-amino-4-chinazolon VII um.

VI.



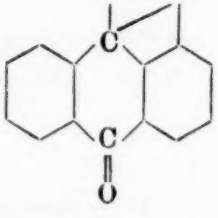


VII.

[1]) Wie aus der früheren Diskussion hervorgeht, kann den Substanzen vom Typus VI keine andere Konstitution zukommen, da die Hydrazingruppe am Kohlenstoff sitzt und in Azid und Benzylidenverbindung übergeführt werden kann, ohne daß das Molekül eine Spaltung erleidet; ferner haben die Substanzen Lactoncharakter, da der Ring mit Alkali gelöst wird und Säure die ursprüngliche Substanz regeneriert. Den Acylanthranilen kommt dagegen keine Lactonnatur zu, da Lactone kein Hydrazin in fester Bindung addieren. Erst durch die Einwirkung von Hydrazin erfahren die Acylanthranile eine Umformung unter Bildung von Lactonen, wie ich eingehend auseinandergesetzt habe [Ber. **48**, 1186 (1915); **52**, 2295 (1919)]. Wenn nun Schröter [Ber. **53**, 230 (1920)] darauf aufmerksam macht, daß manche Lactone Hydrazin addieren [vgl. Blaise und Luttringer, Compt. rend. **140**, 790 (1905)], so entstehen in diesen Fällen stets lockere, salzartige Verbindungen, die äußerst leicht gespalten werden; das kann aber auch als Beweis dafür angesehen werden, daß die Acylanthranile keine Lactone sind.

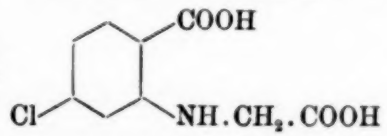
Ganz ebenso liegen die Verhältnisse bei den Azlactonen (Lactimiden) und Lactimonen. Wie ich Ber. **52**, 2297 mit Hilde Lauth ausgeführt habe, gaben diese mit Hydrazinhydrat ganz analoge Derivate, die den Lactonring enthalten, während die Azlactone selbst keine Lactone sind. Die frühere, von der Baeyerschen Spannungstheorie herrührende Mißliebigkeit der vier- und dreigliedrigen Ringe darf heute wohl als überwunden angesehen werden. Von verschiedenen Forschern sind seit meinen Ausführungen die Azlactone erwähnt und mit der alten Formel versehen worden, ohne daß meine Arbeit angeführt wurde oder Gründe für die Beibehaltung der früheren Formulierung angegeben wurden.

Ferner sei darauf aufmerksam gemacht, daß von Schaarschmidt [Ber. **49**, 1632 (1916)] Substanzen mit der Formulierung



als Benzoylenanthranile benannt worden sind. Brass und Albrecht [Ber. **61**, 983 (1928)] bezeichnen analog gebaute Verbindungen einfach

Da die direkte Kombination der Chloranthranilsäure mit Chloressigsäure nicht gelang, wurde zunächst nach Kohner[1]) durch Einwirkung von Formaldehyd und Cyankalium die 4-Chlorphenyl-2-glycinnitrilcarbonsäure dargestellt, welche durch Erhitzen mit starkem Alkali in 4-Chlorphenyl-2-glycin-1-carbonsäure VIII überging. Nach einer Mitteilung von Bayer & Cie.

VIII. 

im D.R.P. 113240 erhält man durch Erhitzen von Phenylglycincarbonsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Diacetylindoxyl. Dieses gibt beim Erwärmen mit Natronlauge Indoxylnatrium, welches sich leicht in Indigo überführen läßt. Die Reaktion ging hier nicht sehr glatt von statten, doch tritt durch Einwirkung von Alkali schon in der Kälte Indoxyl- und Indigobildung ein. Der Farbstoff erwies sich als identisch mit dem aus Nitrochlorphenylmilchsäureketon erhaltenen 2,2-Dichlorindigo.

Mit Ausnahme der bei dieser Reaktion gebildeten Zwischenprodukte besitzen die Substanzen eine gute oder bessere Krystallisierbarkeit als die entsprechenden Verbindungen der Anthranilsäure.

Beschreibung der Versuche

4-Chlor-2-aminobenzoesäure

Die von der I. G. Farbenindustrie überlassene technische Säure wurde mit verdünnter Sodalösung behandelt, die Salzlösung filtriert und mit Salzsäure die Substanz wieder ausgefällt. Sie wird dann zweckmäßig durch das in sehr starker

als Anthranile. Um einer Verwirrung vorzubeugen, möge darauf hingewiesen sein, daß die Substanzen nach vorhandenen Analogien als Anthraisoxazole anzusprechen sind. Irgendwelche Schlüsse auf die Konstitution des Anthranils und seiner Derivate lassen sich nicht daraus ziehen.

Übrigens ist der Artikel über Anthranil in Meyer-Jacobson II. Band, 3. Tl., S. 1514 (1920) nicht in allen Teilen zutreffend.

G. Heller.

[1]) Dies. Journ. [2] **63**, 393 (1901).

Lauge schwer lösliche Natriumsalz gereinigt und die Säure aus 50 prozent. Essigsäure und aus Alkohol krystallisiert; ihr Schmelzpunkt liegt dann bei 230° (Kohn 235—236°, Hunn 240°). Sie konnte demnach aus dem technischen Präparat nicht durchaus rein erhalten werden, doch zeigte der Methylester den von Hunn angegebenen Schmelzpunkt.

4-Chlor-2-aminobenzoesäureester

Der Äthylester, mit 5 Tln. absolutem Alkohol und 2 Tln. alkoholischer Salzsäure durch fünfstündiges Erhitzen, Abdestillieren des Alkohols und Behandeln des Rückstandes mit überschüssiger Sodalösung dargestellt, ist mit Wasserdampf flüchtig, leicht löslich in organischen Solventien und krystallisiert aus Petroläther in farblosen Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt 41°, Ausbeute 50% der Theorie.

0,1595 g gaben 10,1 ccm N bei 15° und 742 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2NCl$:		Gefunden:
N	7,02	7,24 %

Der in analoger Weise dargestellte Methylester schmilzt bei 68,5° und ist durch einen lebhaften an Vanille erinnernden Geruch ausgezeichnet, der Äthylester riecht etwas schwächer.

4-Chlor-2-aminobenzoesäurehydrazid

1 g Methylester wurde mit 0,6 g 50 prozent. Hydrazinhydrat 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei allmähliches Homogenwerden eintrat. Die nach dem Erkalten erstarrende Masse wurde abgesogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. In Alkohol und Essigester ist die Substanz leicht löslich, schwer in Ligroin und krystallisiert aus Benzol in seidenglänzenden Nädelchen vom Schmp. 151°. Ausbeute 95% der Theorie, leicht löslich in verdünnten Säuren.

0,0598 g gaben 12,2 ccm N bei 22° und 740 mm.

Berechnet für $C_7H_8ON_3Cl$:		Gefunden:
N	22,64	22,48 %

4-Chlor-2-aminobenzoesäurediacetylhydrazid (Formel I)

Die Verbindung wird erhalten durch Zugabe von 0,7 Tln. Essigsäureanhydrid zu dem in warmem Essigester gelösten

Hydrazid und Einengen der Flüssigkeit. Die Verbindung ist leicht löslich in verdünnten Säuren und Alkalien, mäßig schwer in organischen Lösungsmitteln und krystallisiert aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 214°.

0,1132 g gaben 16,0 ccm N bei 22° und 748 mm.
0,041 g „ 5,75 ccm N bei 21° „ 749 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3N_3Cl$:		Gefunden:	
N	15,59	15,75	15,68 %

Di-(4-chlor-2-aminobenzoesäure)-hydrazid (Formel II)

Beim fünfstündigen Erhitzen des Hydrazids im Ölbade auf 200° entweicht Hydrazin und die Substanz wird allmählich fest. Man kocht zur Entfernung von unangegriffenem Material zweimal mit Benzol aus und krystallisiert das Ungelöste aus Alkohol, wobei farblose Nädelchen vom Schmp. 272° erhalten werden. Die Substanz ist im allgemeinen schwer löslich, auch in verdünnten Säuren; von verdünnten Alkalien wird sie beim Erwärmen langsam gelöst.

0,060 g gaben 0,1094 g CO_2 und 0,0166 g H_2O.
0,0784 g „ 11,45 ccm N bei 21° und 755 mm.
0,0152 g in 0,385 g Campher gaben 5° Depression.
0,015 g in 0,2808 g „ „ 6,5° „

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_4Cl_2$:		Gefunden:
C	49,56	49,73 %
H	3,54	3,09 „
N	16,52	16,50 „

Mol.-Gew.: Berechnet: 339. Gefunden: 316, 329.

Die Eisessiglösung der Substanz schied auf Zugabe von Nitrit farblose Nadeln ab, welche aus Essigester krystallisierten und bei 245° schmelzen; sie sind das zugehörige Dichlor-(bisbenzazimid) Formel III.

4-Chlor-2,1-benzoylanthranil (Formel IV)

In eine Lösung von 1 g Chloranthranilsäure in 4 g Pyridin wurde unter Eiskühlung 1 g Benzoylchlorid eingetropft. Sehr rasch schied sich ein Krystallbrei aus, dessen Abscheidung nach mehrstündigem Stehen durch Zugabe von etwas verdünnter Salzsäure vervollständigt wurde. Die filtrierte Substanz besteht aus zwei Verbindungen und wurde zur Trennung mit verdünnter Natronlauge verrieben; nach einigem Stehen

wurde filtriert (Filtrat A) und der Rückstand ausgewaschen und getrocknet. Die Substanz ist schwer löslich in Benzol und Essigester, leichter in Alkohol, Pyridin, Aceton und krystallisiert aus Eisessig in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 198°. Verdünnte Säuren und Alkalien greifen in der Kälte nicht an.

0,1004 g gaben 4,95 ccm N bei 23° und 749 mm.

Berechnet für $C_{14}H_8O_2NCl$:		Gefunden:
N	5,44	5,45 %

4-Chlor-2-benzoylaminobenzoesäure (Formel V)

Wird das Filtrat A angesäuert, so scheidet sich die benzoylierte Säure ab; sie wird als ausschließliches Reaktionsprodukt erhalten, wenn der Krystallbrei der Benzoylierung mit einem Überschuß von Mineralsäure stehen bleibt. Die Verbindung ist gut löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton, Essigester und krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 219°. Durch gelindes Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure geht die Verbindung in Chlorbenzoylanthranil über.

0,1032 g gaben 0,2311 g CO_2 und 0,0342 g H_2O.
0,079 g „ 3,8 ccm N bei 22° und 740 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3NCl$:		Gefunden:
C	60,98	61,04 %
H	3,65	3,70 „
N	5,08	5,28 „

Die Ausbeute betrug 0,6 g Benzoylanthranil und 0,85 g Benzoylanthranilsäure.

6-Chlor-3-phenyl-3-hydrazino-2,4-dihydrobenzoxazon (Formel VI)

0,4 g Chlorbenzoylanthranil wurden durch Erwärmen in 20 g absolutem Alkohol gelöst, etwas abgekühlt und 0,8 g 50prozent. Hydrazinhydrat zugegeben, beim weiteren Kühlen fiel das Reaktionsprodukt rasch aus. Die Substanz ist in Eisessig leicht löslich, auch in heißem Alkohol, Essigester, verdünntem Alkali, schwer in Benzol. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 214° erhalten. 0,26 g Ausbeute.

0,0796 g gaben 9,95 ccm N bei 23° und 760 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_3Cl$:		Gefunden:
N	14,51	14,16 %

7-Chlor-2-phenyl-3-amino-4-chinazolon (Formel VII)

0,2 g des Benzoxazons wurden in 3 g Eisessig gelöst und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt; nach dem Verdünnen mit Wasser erfolgte Krystallisation. Die Verbindung war in Benzol, Alkohol, Eisessig und Essigester löslich. Aus Benzol wurden weiße Nadeln erhalten, welche bei 198° schmolzen. Ausbeute 0,16 g.

0,1206 g gaben 16,55 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_3Cl$:		Gefunden:
N	15,51	15,62 %

4-Chlor-2-acetanthranil

In einem Kolben wurden 15 g Essigsäureanhydrid erhitzt[1]) und 5 g Chloranthranilsäure allmählich eingetragen, welche sofort in Lösung ging. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bis zur Hälfte, krystallisierte das Reaktionsprodukt sehr bald. Die Substanz ist in Eisessig leicht löslich, ferner in Benzol, Alkohol und krystallisiert aus Essigsäureanhydrid in gelblichen Nadeln vom Schmp. 145°. Ausbeute 5 g. Durch Stehen mit Wasser erfolgt allmählich Übergang in die Chloracetanthranilsäure.

0,0928 g gaben 6,25 ccm N bei 24° und 752 mm.

Berechnet für $C_9H_6O_2NCl$:		Gefunden:
N	7,16	7,43 %

4-Chlor-2-acetanthranilsäure

Die Substanz bildet sich schneller durch Lösen des Chloracetanthranils in verdünntem Alkali und Ansäuern. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, auch in heißem Benzol, schwer in Ligroin. Aus Wasser erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 213°.

0,1086 g gaben 6,3 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_3NCl$:		Gefunden:
Cl	6,56	6,53 %

[1]) Ber. **40**, 998 (1907).

7-Chlor-2-methyl-3-amino-4-chinazolon

2 g Chloracetanthranil wurden mit 20 g absoluten Alkohols in Lösung gebracht und nach dem Abkühlen 4 g 50 prozent. Hydrazinhydrat zugegeben. Nach kurzem Stehen wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, worauf das Reaktionsprodukt nach einiger Zeit sich in farblosen Nadeln abschied. Die Verbindung ist in heißem Benzol, Alkohol, Essigester löslich, Fehlingsche Lösung wird in der Wärme reduziert. Durch zweistündiges Kochen mit 60 prozent. Essigsäure oder Erhitzen mit Eisessig wurde die Substanz nicht verändert. Ein Zwischenprodukt scheint hier nicht isolierbar zu sein.

0,1231 g gaben 0,2325 g CO_2 und 0,0443 g H_2O.
0,0612 g „ 10,85 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für $C_9H_8ON_3Cl$:		Gefunden:
C	51,54	51,52 %
H	3,85	4,03 „
N	20,05	20,15 „

4-Chlorphenyl-2-glycinnitril-1-carbonsäure

In einem Rundkolben wurden 7 g Chloranthranilsäure mit 8 g Eisessig gut durchgeschüttelt nnd unter Eiskühlung und Schütteln von 5 g Cyankalium so viel zugegeben, bis die Masse fest wurde; darauf ließ man aus einem Tropftrichter von 5 ccm Formaldehydlösung so viel zutropfen, bis wieder Weichwerden erfolgte. Auf diese Weise wurde nach und nach die gesamte Menge Cyankalium und Formaldehyd eingetragen; man erwärmte dann $^1/_2$ Stunde auf 80°, rührte nach dem Erkalten mit Wasser gut durch und saugte ab. Zur Reinigung wurde in warmem Wasser suspendiert und mit Sodalösung in geringem Überschuß versetzt. Die filtrierte, dunkle Lösung wurde nach dem Erkalten in 20 ccm konzentrierte Salzsäure gegossen und das wieder gefällte Cyanid isoliert. Es ist leicht löslich in Essigester, Aceton, schwer in warmem Eisessig, Alkohol, Benzol. Aus Toluol erhält man gelbliche Prismen, welche bei 215° unter Zersetzung schmelzen.

0,1309 g gaben 15,1 ccm N bei 23° und 755 mm.

Berechnet für $C_9H_7O_2N_2Cl$:		Gefunden:
N	13,06	12,94 %

4-Chlorphenyl-2-glycin-1-carbonsäure (Formel VIII)

5 g Nitril wurden mit 30 ccm 50 prozent. Kalilauge auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der NH_3-Entwicklung erhitzt, mit Wasser verdünnt und in konzentrierte Salzsäure eingetragen. Die Substanz ist in Eisessig leicht löslich, schwer in Alkohol, Benzol, Essigester, Aceton, die Lösungen zeigen blauviolette Fluorescenz. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurden rötliche Nädelchen erhalten, welche bei 228° schmelzen.

0,0678 g gaben 3,75 ccm N bei 26° und 759 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_4NCl$:		Gefunden:
N	6,10	6,09 %

Der zugehörige Dimethylester, mit methylalkoholischer Salzsäure dargestellt, krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 189°. Er ließ sich durch Kochen mit Natriummethylatlösung nicht in Chlorindoxylester überführen.

2,2-Dichlorindigo

1 g Chlorphenylglycincarbonsäure wurden mit 5 g Essigsäureanhydrid und 0,5 g geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde erhitzt, wobei CO_2-Entwicklung zu beobachten war. Das durch Verrühren mit der vierfachen Menge Wasser isolierte Öl wurde nach längerem Stehen fest. Es wurde filtriert, der Rückstand einige Zeit mit Äther durchgeschüttelt und die ätherische Lösung noch mit etwas Petroläther versetzt. Nach dem Filtrieren von abgeschiedenen Flocken wurde das Lösungsmittel verdampft und der nicht krystallisierende Rückstand mit verdünntem Alkali behandelt, wobei schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen die Bildung des Dichlorindigos erfolgte. Die Substanz zeigte die Reaktionen des auf andere Weise dargestellten Farbstoffs[1]), ebenso die Küpenbildung mit Alkali und Natriumhydrosulfit. Da die Verbindung sich nicht umkrystallisieren ließ, wurde sie noch mit Alkohol ausgekocht und war dann rein.

0,0466 g gaben 3,65 ccm N bei 27° und 753 mm.

Berechnet für $C_{16}H_6O_2N_2Cl_2$:		Gefunden:
N	8,46	8,52 %

Der in Äther unlösliche Rückstand zeigte keine Reaktion mit verdünntem Alkali.

[1]) Ber. 37, 1866 (1904).

Zur Geschichte des Äthers (Diäthyläthers)

Von

Ernst Darmstaedter

(Eingegangen am 27. Juli 1928)

Zu den wenigen Angaben historischer Art, die man heute noch in Lehr- und Handbüchern der Chemie findet, gehört die Notiz, daß man schon im 16. Jahrhundert den Äthyläther und seine Bildungsweise aus Alkohol und Schwefelsäure kannte, die von Valerius Cordus beschrieben worden sei. Valerius Cordus, als Sohn des Euricius Cordus 1515 zu Siemershausen in Hessen geboren, als junger Arzt 1544 gestorben und in Rom (Maria de Anima) bestattet, ist als „Entdecker des Äthers" zu einer gewissen Berühmtheit gekommen, die von Chauncey D. Leake im VII. Bd. (1925) der schönen Zeitschrift „Isis, Internat. Review devoted to the History of Science" in einer Abhandlung „Valerius Cordus and the Discovery of Ether" erneuert wurde. Der genannte Autor feiert Cordus als Entdecker des Äthers und nimmt an, daß Paracelsus seine Kenntnis des Äthers Cordus verdanke. Gegen diese Auffassung wandte sich Karl Sudhoff in der Tschirch-Festschrift in einem Aufsatze „Valerius Cordus, der Äther und Theophrast von Hohenheim" (1926), besonders auf Grund von Zeitangaben in Verbindung mit den Lebensverhältnissen des Val. Cordus und des Paracelsus, wobei dieser beste Kenner Hohenheims zu dem Schlusse kommt, „daß für die Annahme, an Hohenheim sei irgendwie durch Cordus oder seinen Onkel Ralla die Kenntnis vom Äther und seiner Gewinnung vermittelt worden, bestimmt auch nicht der allermindeste Anhalt vorhanden ist. Ob umgekehrt Cordus oder Ralla von Hohenheims Kenntnis Vorteil gezogen haben, muß den Gegenstand neuer Untersuchung bilden. Ist deren Ergebnis negativ, so sind andere Quellen für die Vitriolkenntnis

des Leipziger Apothekers (Ralla) und seines Neffen (Val. Cordus) historisch aufzudecken".

Wenn ich jetzt eine solche Untersuchung unternehme, so tue ich es zunächst vom Standpunkte des Chemikers aus mit der Frage als Ausgangspunkt, die bisher nicht genügend untersucht wurde: „Was berichtet denn Valerius Cordus eigentlich über den Äther?" Um Irrtümer und Mißverständnisse zu vermeiden, bringe ich hier zunächst eine getreue Übersetzung, die ich auf Grund der auch von Chauncey D. Leake und von Sudhoff erwähnten Schrift des Cordus „De artificiosis extractionibus" ausgeführt habe.

Es wäre unangebracht, vieles aus den erwähnten Abhandlungen von Leake und Sudhoff hier zu wiederholen und es mag die Bemerkung genügen, daß Konrad Gesner sich mit dem Nachlasse des Val. Cordus beschäftigt und 1561 bei J. Rihel in Straßburg eine Art Gedächtnisband für den früh verstorbenen Forscher herausgegeben hat, der auch die oben erwähnte Schrift „De artificiosis extractionibus" enthält. Mit Sudhoff will ich es dahingestellt sein lassen, ob Val. Cordus tatsächlich der geistige Urheber dieser Abhandlung ist, die auch noch später wiederholt gedruckt wurde (z. B. Lyon 1600 in: Val. Cordi Dispensatorium, S. 316ff. mit der Überschrift (S. 316): Valerii Cordi De Extractione . . . Libellus tripartitus a Conrado Gesnero primum publicatus et Val. Cordi annotationibus in Dioscoridem ab eodem annexus).

Wir geben nun dem Verfasser dieser Schrift — sei es nun Cordus oder ein anderer — das Wort, und zwar in der Weise, daß wir die Kapitel über die „Äther-Destillation" (nach bisheriger Auffassung) wörtlich in Übersetzung bringen, während die ersten neun Kapitel, welche die Darstellung des „Vitriolöls" behandeln, ihrem nicht weiter auffälligen Inhalte nach nur kurz gekennzeichnet werden sollen.

Valerius Cordus über die Darstellung des Oleum Vitrioli Dulce
Übersetzt nach dem Text in Val Cordi Dispensatorium Lugduni 1600 S. 332

[*Ex austero quomodo dulce fiat* (*Oleum Vitrioli*)] (Cap. 10)

Im Vorhergehenden wurde gesagt, daß das scharfe Vitriolöl aus einer zweifachen Mischung bestehe, nämlich aus viel Alaun und wenig Schwefel. Wenn nun aus dem scharfen Öl ein

süßes ausgezogen wird, so geschieht nichts anderes, als daß der Schwefel vom Alaun geschieden wird. Es ist also das süße Vitriolöl nichts anderes als ein Schwefelöl, oder Schwefel selbst, in flüssige Substanz gebracht. Und diese Substanz kann in eigentlichem Sinne als Öl bezeichnet werden, denn sie ist fettig und ölig (*pingue unctuosumque*), wie der Schwefel selbst, der sich in Öl und nicht in Wasser löst (*in oleo et non in aqua liquescit. Bezieht sich offenbar auf die Löslichkeit des Schwefels in ätherischen Ölen, z. B. Terpentinöl. An die Tatsache, daß Schwefel, wie es in modernen Angaben heißt, zu öliger Flüssigkeit schmilzt, wird hier wohl weniger gedacht. Die Konstruktion „in oleo et non in aqua" deutet auf ersteres*). Es folgt nun die Art der Abscheidung (*des Öles*).

Cap. Xi. Die Art (*Methode*) der Abscheidung (*segregationis*)

Nimm von schärfstem und dreimal sublimiertem Branntwein (*Vini ardentis*) (*auffallenderweise wird der Ausdruck „sublimati" gebraucht. Nicht destillati*) sechs Unzen, von scharfem Vitriolöl ebensoviel, vermische in einem Venezianischen (*Veneto*) Glas, bringe (*das Gemenge*) in eine kleine Cucurbita mit enger Mündung (*Destilliergefäß*) und verschließe die Mündung (*Hals, Öffnung*) mit bestem Lehm. Dann lasse einen Monat oder zwei stehen.

Gieße dann (*die Flüssigkeit*) in ein Destilliergefäß mit angeschmolzenem Helm, wie es unsere Abbildung zeigt, setze dieses in einen kleinen Ofen und umgebe zur Hälfte mit Asche. Bringe dann eine Vorlage (*recipientem*) daran, dichte die Verbindungsstelle sorgfältig mit Lehm, und destilliere (*extrahe*) die sechs Unzen Branntwein ab, die du zugesetzt hattest.

Damit dies aber sicherer geschieht, setze (*besser*) in ein Wasserbad (*balneum Mariae*). Auf diese Weise destilliert (*ascendet*) nur der (*Brannt-*)Wein, ohne das Öl. Nach der Entfernung (*der 6 Unzen Branntweins*) im Wasserbad, bringe den Rückstand (*den Kolben mit dem Rückstand*) in den Ofen, und zwar so, daß der Kolben zur Hälfte von Sand umgeben ist, setze eine neue, leere Vorlage an und dichte die Verbindungsstelle sorgfältig mit Lehm. Entzünde dann ein leichtes Feuer und destilliere (*extrahe*) alle Flüssigkeit, die im Kolben übrig blieb, bis nichts Flüssiges mehr am Boden des Kolbens sichtbar ist.

Man muß aber dabei immer größte Vorsicht und Sorgfalt anwenden, damit die Hitze so gemäßigt bleibt, daß (*der Inhalt des Kolbens*) nichts bis zum Ausfluß des Helms überschäumt. Wenn das geschieht, ist es nämlich nicht zu vermeiden, daß (*der ganze Inhalt rasch*) in die Vorlage gelangt und das Öl verdirbt. Dieses Überschäumen kommt nämlich leicht vor. Wenn man aber allmählich destilliert hat und die Vorlage mit ihrem flüssigen Inhalt gleich wegnimmt, sieht man, daß die Vorlage zwei Flüssigkeiten (*Schichten*) enthält, nämlich eine wässerige und eine ölige, fette. Man trennt sie gleich voneinander, so daß nichts Wässeriges bei dem Öl zurückbleibt, denn jenes Wasser verdirbt das Öl. Dieses Öl selbst schwimmt meist auf dem Wasser, besonders dann, wenn der zuerst zugegebene Wein (*Alkohol, Branntwein*) auf dem Wasserbad ganz vertrieben (*abdestilliert*) wurde. Man kann übrigens das Öl vom Wasser leicht durch das Gefühl unterscheiden, weil das Öl fettig ist, das Wasser gar nicht. Das (*von der wäßrigen Flüssigkeit*) getrennte Öl bewahrt man dann für den Gebrauch auf.

Cap. Xii. Eigenschaften (*Wirkungen*) des abgeschiedenen (*Öles*)

Es hat (*das Öl*) die gleichen Wirkungen wie der Schwefel, aber kräftiger, weil es infolge seiner Flüssigkeit leichter ein- und durchdringt und zu rascher Wirkung kommt. Der Schwefel kann dies nicht, weil er durch seine feste und dichte Struktur daran gehindert wird so stark ein- und durchzudringen. Jenes Öl hat also dieses Vermögen weit mehr wie der Schwefel und ist deshalb bei allen Fäulniserscheinungen im Körper wirksam, und besonders bei der Pest. Es bringt bei Pleuritis und Peripneumonie und bei schwierigem (*hartem*) Husten zähen dicken Schleim heraus und wird ohne Gefahr vom Körper aufgenommen. Es verhindert die Bildung von Nieren- und Blasensteinen und heilt Entzündungen der Blase. Die Dosis ist ein bis zwei, auch drei Tropfen in etwas Wein. Man gibt es auch in (*auf*) Zuckerplätzchen. Man muß es sorgfältig aufbewahren. Man gewinnt nämlich aus einem Pfund scharfen Vitriolöls nur eine bescheidene Menge, und es verflüchtigt sich infolge der Feinheit seiner Teilchen.

In den ersten IX Kapiteln des III. Teiles wird die Destillation der Schwefelsäure aus calciniertem Vitriol beschrieben. Zuerst die Auswahl des Vitriols — am besten ungarischer oder solcher aus Goslar —, das Entwässern und Calcinieren, Beschreibung des Ofens. Destillation des Vitriols, Konzentration der Säure.

Nach der Formel $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$.

Das Oleum Vitrioli, das Cordus als Ausgangsmaterial herstellte und benutzte, kann als rauchende Schwefelsäure bezeichnet werden. Der Vorgang ist dabei der, daß sich Schwefeltrioxyd mit Wasser, von dem eine wenn auch geringe Menge vorhanden war, zu Schwefelsäure verbindet:

$$SO_3 + H_2O = SO_4H_2,$$

und daß sich weiteres SO_3 in der Schwefelsäure löst, wobei rauchende Schwefelsäure, Vitriolöl, „Nordhäuser Vitriolöl", „Oleum" entsteht, das früher bei Goslar dargestellt wurde, das Cordus ja auch erwähnt.

Das zweite Ausgangsmaterial war Alkohol — schärfster Branntwein —, der in einem Glas mit der rauchenden Schwefelsäure zu gleichen Teilen vermischt wurde. Diese Mischung ließ man einen Monat bis zwei Monate stehen. Was geschah hierbei? Konnte sich während des Mischens und Lagerns schon Äther bilden? Wenn überhaupt, so konnten es nur geringe Mengen sein. Nach der Angabe von Villiers[1]) bildet sich auch bei gewöhnlicher Temperatur aus Alkohol und Schwefelsäure Äther, aber nur sehr langsam. Da das Gemisch sehr lange sich selbst überlassen wurde, könnte man immerhin an Ätherbildung denken, sofern nicht der Umstand einen anderen Verlauf der Reaktion eintreten ließ, daß rauchende Schwefelsäure verwendet wurde. Es ist nämlich bekannt, daß beim Mischen von Alkohol und rauchender Schwefelsäure der Diäthylester der Schwefelsäure (Diäthylsulfat) entsteht. Und tatsächlich wird sehr wahrscheinlich diese Verbindung das hauptsächlichste Produkt gewesen sein, das Cordus erhielt. Davon noch später. Sehen wir zunächst den weiteren Verlauf des Vorganges an. Nach dem erwähnten Lagern wird die Flüssigkeit in einem Destillierkolben mit Vorlage destilliert und

[1]) Compt. rend. 136, 1452 (1903).

zwar zunächst bei geringer Wärme, damit zunächst, wie Cordus meint, die zu Anfang zugesetzten 6 Unzen Alkohol abdestilliert werden. In Wirklichkeit wird wenig oder kein Alkohol abdestilliert sein, der in der Hauptsache beim Mischen und Lagern in Reaktion getreten war, derart, daß sich vielleicht etwas Äther und in der Hauptsache wohl Diäthylsulfat bildete, sondern es wird der vielleicht gebildete Äther abdestilliert sein und wohl etwas Wasser, das bei der Entstehung der Schwefelsäureester sich bildete. Daneben vielleicht noch etwas unzersetzter Alkohol.

Zur Erklärung ist daran zu erinnern, daß sich Äther (Diäthyläther) aus Alkohol und Schwefelsäure — wie Williamson 1850 gezeigt hat — durch Umsetzung der, bei der Reaktion immer wieder neugebildeten, Äthylschwefelsäure mit Alkohol bildet.

$$SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + C_2H_5.OH = SO_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\OH\end{matrix} + H_2O$$

Schwefelsäure + Alkohol = Äthylschwefelsäure + Wasser

und

$$SO_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\OH\end{matrix} + C_2H_5.OH = \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!O + SO_4H_2$$

Äthylschwefelsäure + Alkohol = Äthyläther + Schwefelsäure

Nun wird nach Cordus im Sandbad, also bei höherer Temperatur destilliert, bis keine Flüssigkeit mehr im Destillierkolben sichtbar ist. In der Vorlage sind dann zwei Schichten, eine wässerige und eine ölige.

Wie verhält es sich mit diesem Produkt?

Wenn in dem Gemisch Alkohol–Schwefelsäure nach dem Mischen und Lagern überhaupt noch Alkohol war, so wird er bei der ersten Destillation im Wasserbad schon übergegangen sein. Bei etwa gebildetem Äther war das — bei seinem niedrigen Siedepunkt -35^0 — erst recht der Fall, so daß in dem jetzt bei der zweiten Destillation erhaltenen Produkt bestimmt kein Äther und ziemlich sicher kein Alkohol war. Dazu ist noch zu bemerken, daß bei der Apparatur von Cordus — ohne genügende Kühlung bei der Destillation — schon bei dieser Prozedur, d. h. bei den zwei Destillationen, wahrscheinlich die größte Menge von Alkohol und Äther, soweit sie überhaupt vorhanden war, verloren gegangen sein wird.

Das zweite Destillationsprodukt wird also so gut wie sicher keinen Äther enthalten haben. Die wäßrige Schicht bestand in der Hauptsache wohl aus dem Wasser der angewandten Schwefelsäure und aus solchem, das sich bei der Entstehung des Schwefelsäureesters gebildet hatte.

Vgl. die obige Formel für Bildung der Äthylschwefelsäure. Entsprechend die Entstehung des Schwefelsäure–Diäthylesters:

$$SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}C_2H_5.OH\\C_2H_5.OH\end{matrix} = SO_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix} + 2H_2O$$

Schwefelsäure + 2 Alkohol = Schwefelsäurediäthyester + Wasser

Wie schon oben gesagt wurde, entsteht beim Mischen von Alkohol und rauchender Schwefelsäure dieser, in der letzten Formel gekennzeichnete Schwefelsäurediäthylester oder Diäthylsulfat. Äthylsulfat kann auch, nach Villiers[1]), durch möglichst langsame Destillation von einem Volum absolutem Alkohol und 2 Volumen konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum dargestellt werden, oder durch Mischen von absolutem Alkohol mit rauchender Schwefelsäure, Extrahieren mit Chloroform und Destillieren im Vakuum. Es ist hier die Notiz vielleicht von Interesse, daß dieses Verfahren von Villiers von der modernen Industrie (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation) in einem Patent für Darstellung von Schwefelsäure–Methylester verwandt wurde.

Der Schwefelsäure–Diäthylester (Äthylsulfat) ist ein nach Pfefferminz riechendes schweres Öl, das bei + 208° siedet, und zwar unter geringer Zersetzung. Nach anderen Angaben fängt es schon bei 140° an sich langsam zu zersetzen, und zwar in Äthylen, CO_2, SO_2, Kohle und Schwefelsäure.[2])

Wir sagten oben, daß Äther aus Alkohol und Schwefelsäure, unter Zwischenbildung von Äthylschwefelsäure (s. oben), entsteht. Dies geschieht durch Destillation bei 140°, und man könnte vielleicht fragen, ob Cordus denn nicht bei der zweiten Destillation im Sandbad Äther erhalten hat. Darauf kann geantwortet werden, daß dies unmöglich war, weil in dem Gemisch kein Alkohol mehr war. Er war, wie wir schon

[1]) Bulletin de la Société Chimique [2] **34**, 36 (1880).
[2]) Neff, Ann. Chem. **318**, 43 (1901).

sagten, beim Mischen und Lagern schon verbraucht worden und, soweit noch etwas übrig geblieben war, bei der ersten Destillation im Wasserbad übergegangen. Es konnte also bei der zweiten Destillation kein Äther erhalten werden, und mir können deshalb weiter sagen — und mit recht großer Bestimmtheit —, daß Cordus überhaupt keinen Äther, oder nur sehr wenig — bei der ersten Destillation — gewonnen hat. Das Produkt der ersten Destillation wird er aber kaum beachtet und vielleicht, da er es ohne weiteres für den ursprünglich angewandten „Branntwein" hielt, bei einer späteren Prozedur wieder verwandt, d. h. von neuem mit „Vitriolöl" gemischt haben.

Diese Tatsache ist nicht merkwürdig. Auffallend ist nur die Tatsache, daß Cordus von jeher als Entdecker und Hersteller des Äthers gilt. Er selbst ist unschuldig daran, denn er spricht dauernd nur von einem Öl als Produkt, das fettig und ölig war. Wer kann dies vom Äthyläther sagen! Alle Angaben von Cordus in der hier besprochenen Schrift sind klar und deutlich und gar nicht mißzuverstehen. Auch seine Beschreibung des erhaltenen Öles ist gut und kann auf das Äthylsulfat bezogen werden. Auch seine Angabe, daß der wässerige Teil das Öl verderbe, ist richtig und beruht auf guter Beobachtung, da das Diäthylsulfat (Schwefelsäure–Diäthylester) sich mit Wasser in Äthylschwefelsäure und Alkohol umsetzt. Und diese Äthylschwefelsäure endlich wird durch Wasser in Schwefelsäure und Alkohol zerlegt. Bei gewöhnlicher Temperatur gehen diese Zersetzungen allerdings nur langsam vor sich. Richtig ist auch die Schlußbemerkung von Cordus, daß sich aus einem Pfund Vitriolöls nur eine bescheidene Menge des schließlich gewonnenen Öles bilde. Diese Angabe wird durch moderne Angaben bestätigt, denn nach Villiers (a. a. O.) erhält man aus 200 g Äthylalkohol nur 30 g Diäthylsulfat. Schließlich muß gesagt werden, daß das Endprodukt des Cordus nicht ganz einheitlich gewesen sein wird und kann. Reines Diäthylsulfat wird er nicht erhalten haben. Vielleicht war etwas Äthylschwefelsäure dabei, vielleicht waren auch andere Stoffe in gewisser Menge vorhanden. Alles das war von der Art, Reinheit und Konzentration der Ausgangsmaterialien abhängig, von den Temperaturen und anderen Um-

ständen. Auch die modernen Angaben über ähnliche Operationen und Produkte stimmen nicht immer überein, und gerade über solche Öle, die beim Mischen und Destillieren von Schwefelsäure und Alkohol entstehen, Öle, die man seit langer Zeit öfters als „Weinöle" bezeichnet hat, finden sich zahlreiche und verschiedene Notizen. Je nach der Arbeitsweise und anderen Umständen erhielt man verschiedene „Weinöle", die man z. B. als leichte und schwere unterschied und auch heute noch nicht bis ins Letzte genau kennt.

Wie sehr die Art der Arbeitsweise hier von Einfluß ist, haben z. B. die Untersuchungen von E. C. Hartwig über das Weinöl gezeigt.[1]) Dieser Forscher untersuchte besonders die öligen Rückstände von der Ätherfabrikation und erhielt aus diesen Weinölen (aus dem Großbetrieb) ganz andere und schwefelfreie Produkte, z. B. Äther, Ketone und Kohlenwasserstoffe. Bei Hartwig findet sich auch ein Rückblick auf die ältere Literatur, ebenso bei P. Claesson, Über die neutralen und sauren Sulfate des Methyl- und Äthylalkohols.[2])

Aus diesen Ausführungen, mit Berücksichtigung chemischer Tatsachen und Überlegungen, dürfte mit Bestimmtheit hervorgehen, daß Valerius Cordus keinen Äthyläther gewonnen hat, es sei denn eine geringe Menge als unbeachtetes Nebenprodukt!

Aber auch die Bemerkungen von Cordus über sein „Öl" und seine Anwendung zeigen, daß es wirklich eine ziemlich dicke, etwas ölige Flüssigkeit war und ganz bestimmt kein Äthyläther.

Auch die Schlußbemerkung über die Feinheit der Teilchen ändert nichts daran. Auch von dem öligen Produkt, das besonders Äthylsulfat und vielleicht auch einige andere Stoffe, wie etwa Kohlenwasserstoffe, enthalten haben wird, können Teile — auch bei gewöhnlicher Temperatur — sich verflüchtigt haben.

Wenn also Valerius Cordus auch etwas Äther als Nebenprodukt erhalten haben kann, so hat er diesen Stoff, soweit die hier bearbeitete Schrift in Frage kommt, doch sicher

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 449 ff. (1881).
[2]) Dies. Journ. [2] **19**, 231 ff. (1879).

nicht besonders beachtet, untersucht und verwendet. Wahrscheinlich hat Cordus nicht einmal die Existenz dieses so sehr flüchtigen Stoffes bemerkt.

Über moderne ganz ähnliche Herstellung von „Oleum Vini" (schwerem Weinöl) vgl. Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis I, S. 323.

Und nun die Frage: Hohenheim und der Äther oder: Cordus und Hohenheim.

Wenn Sudhoff aus verschiedenen Gründen die Abhängigkeit Hohenheims von Val. Cordus oder dessen Oheim Ralla in der Ätherangelegenheit für ausgeschlossen hält, so sehe ich auch auf Grund chemisch-sachlicher Beurteilung und daran anknüpfender Betrachtung und Überlegung — abgesehen von jenen Gründen — keinerlei Notwendigkeit oder besondere Wahrscheinlichkeit einer solchen Abhängigkeit oder Beeinflussung Hohenheims durch Cordus oder Ralla.

Ganz sicher steht fest, daß Hohenheim an den von Sudhoff a. a. O. (Tschirch-Festschrift) genannten Stellen — Huser VII, S. 172 und 190 — von der narkotischen Wirkung von Präparaten aus dem Vitriol spricht. In der Weise, daß S. 172 von der „Süße des Sulphurs" gesprochen wird, die somnifere Wirkung habe, ohne Angabe, wie dieses Präparat gewonnen wird, während auf S. 190 gesagt wird, daß spiritus vini im Vitriol „imbibirt, nachfolgent distillirt" wird. Das Produkt hat beruhigende Wirkung.

Wenn nun auch die Annahme nahe liegt, daß Paracelsus Äthyläther dargestellt und angewandt hat, so habe ich doch einige Bedenken, von denen der niedrige Siedepunkt des Äthers und die Frage, ob die Ätherdämpfe tatsächlich zur Kondensation kamen, mir besonders wichtig erscheint. Auf der anderen Seite scheint mir allerdings die kleine Stelle „imbibiert, nachfolgent distillirt" auszusagen, daß das Alkohol–Schwefelsäuregemisch nicht wie bei Cordus längere Zeit stehen gelassen, sondern gleich destilliert wurde, wobei sich tatsächlich — im Gegensatz zu der Vorschrift bei Cordus — Äther bildete, vorausgesetzt, daß genügend Alkohol angewandt wurde.

Immerhin wäre vielleicht zu prüfen, ob auch andere Destillationsprodukte aus dem Schwefelsäure-Alkoholgemisch narkotische Wirkung haben könnten. Um das zu entscheiden, müßten solche Produkte, z. B. die auf verschiedene Weise hergestellten „Weinöle" mit ihren Estern, Kohlenwasserstoffen u. dergl. auf narkotische Wirkung untersucht werden. Bei der Äthylschwefelsäure würde allerdings wohl ihre schädliche Wirkung in Erscheinung treten. Jedenfalls waren Produkte mit einem Siedepunkt über 100° leichter zu gewinnen und zu untersuchen — auch beim Tierversuch — wie der überaus flüchtige Äthyläther.

Wenn aber Hohenheim im Gegensatz zu Cordus Äthyläther tatsächlich gewonnen und angewandt hat, so macht das seiner Geschicklichkeit alle Ehre. Wenn Hohenheim an anderen Stellen, z. B. „De Caducis", Huser IV, S. 362 f., die Volatilitas Vitrioli rühmt und ihre Heilkraft, so könnte man nach dem Gesagten zunächst an Äther denken, so, wenn er sagt:

„Nun das ich euch den Vitriolum anzeig / ist dz ihr sein Volatile auff das höchst treibent und einfassent / unnd zum dritten mal wol abreiniget mit großem fewr / gradiert je lenger je stercker / so kompt das Oleum in die volatilitet: Das ist das volatile, das ihr nit sollen undergehen lassen: in dem ist die krafft zu heilen caducum."

In Wirklichkeit aber wird es sich dabei wohl um die Destillation von SO_3 aus rauchender Schwefelsäure (Vitriolöl) handeln, das in Form von weißen Krystallen erhalten werden kann und dem Sal Volatile olei Vitrioli der Alchemisten und älteren Chemiker entspricht. Vgl. z. B. „Basilius Valentinus" und später u. a. Lemery und Joh. Christian Bernhardt, Chymische Versuche und Erfahrungen, Leipzig 1755. Dies wird durch andere Stellen bei Paracelsus bestätigt, z. B. De Morbis Amentium, Huser IV, S. 71 f., wo von der Destillation des Vitriols, also Herstellung des „Vitriolöls" die Rede ist. Paracelsus gewinnt aus diesem Produkt durch Destillation auf dem Wasserbad ein „Phlegma", das SO_3 sein muß und das zurückbleibende Oleum, Arcanum Vitrioli, das demnach konzentrierte Schwefelsäure ist. Wenn nach den Angaben an genannter Stelle und in anderen Schriften Hohenheims, z. B. „De membris contractis, Huser IV, S. 110, einige Tropfen

mit Wein oder aqua vitae — Alkohol" als Heilmittel gerühmt wird, so entsprach das dem späteren „Hallerschen Sauer" „Mixtura Sulfurica acida" — Mischungen, die Äthylschwefelsäure und unter Umständen etwas Diäthylsulfat enthielten und in der Wirkung nicht unbedenklich gewesen sein werden. Gleicher Art war auch die Essence de Rabel — aqua vel essentia Rabel —, die nach Lemery, Pharmacopée Universelle 1717 „un melange à huile de Vitriol avec le double de son poids d'esprit de vin" ist. Vgl. auch Hagers Handbuch d. pharmazeut. Praxis I, S. 239. Hier dürften Paracelsische Angaben nachwirken.

Die Geschichte des Äthers oder besser des sogenannten Äthers bis in das erste Drittel des 18. Jahrhunderts ist ausführlich von Johann Heinrich Pott in seinen Exercitationes Chymicae, Berlin 1738, behandelt worden, und zwar in seiner Schrift „De Acido Vitrioli Vinoso". Was Pott hier zusammenträgt, von Lullus, Hollandus, Basilius Valentinus, die er erwähnt, über Valerius Cordus, und Paracelsus bis Crollius, Boyle, Fr. Hoffmann, Stahl und Frobenius, um nur einige wenige Namen zu nennen, ist zum Teil die Geschichte des Äthers, zum größeren Teil aber wohl die der Äthylschwefelsäure, des Diäthylesters und sonstiger Verbindungen, die in den „Weinölen" je nach den Umständen enthalten sein mögen. Was die Zeit vor Val. Cordus und Paracelsus betrifft, so dürfte Pott Recht haben, wenn er mit Bezug auf die Genannten a. a. O. pag. 161 glaubt, daß diese Männer „hanc mixtionem (spiritum Vini Vitriolatum) ... jam ab antiquioribus Chymicis ... acceperunt, ut ... tempus nativitatis ejus determinare non queamus".

Die Zeit nach Paracelsus und Val. Cordus hat auf diesem besonderen Gebiete bis etwa nach 1700 nicht viel von Bedeutung gebracht und es würde sich nicht lohnen zu untersuchen, ob die Autoren jener Zeit, soweit sie überhaupt selbst Versuche gemacht haben, Diäthyläther gewonnen und beobachtet haben, „Weinöle" oder auch beides, z. B. auch Gemenge. Einigermaßen reinen Äther wird man wohl selten erhalten haben und auch den eigentlichen Wert auf das „Öl" (die „Weinöle") gelegt haben, schon in der Erinnerung an alchemistisch und medizinisch wichtige „Öle" aus Pflanzen und

anderen Stoffen. Eine besondere Rolle spielte dabei auch das „Öl des Schwefels" — das von jeher, z. B. auch bei „Geber", genannt wird.

Die Autoren des 17. Jahrhunderts begnügen sich oft damit, ihre Vorgänger und sich selbst gegenseitig zu zitieren und z. B. nach Hohenheims geheimnisvollen Epilepsiemitteln zu forschen. Es mag genügen, Quercetanus (Du Chesnes) zu nennen, der als Anhänger Hohenheims ihn in seinen Abhandlungen über die fallende Sucht oft nennt, besonders seine Angaben, die mit „Vitriol" zusammenhängen. Dann Crollius mit seiner Basilica Chymica und schließlich Libavius, der ausführlich über Vitriol und ähnliches schreibt — vor allem in den Syntagma Alchymiae Arcanorum — und Croll und andere zitiert (z. B. pag. 417ff., 424f., 428 (De spiritibus ardentibus etc.), 431f. (De spiritu vitrioli). Besonders nenne ich hier das Buch des P. M. Caneparius, das 1660 in London erschien, und in seinem 6. ausführlichen Teile das Oleum Vitrioli und seine „quinta essentia" behandelt. Potts erwähnte Abhandlung hat Baumé in seiner schönen „Dissertation Sur L'Aether . . .", Paris 1757, und zwar im ersten, historischen Teil benutzt und dies auch besonders erwähnt.

27 Jahre vorher hatte August Siegmund Frobenius in den Philosophical Transactions Mitteilungen über einen Spiritus Aethereus veröffentlicht, die wohl die neuere Geschichte des Äthers einleiten. H. Kopp hat in seiner Geschichte der Chemie gerade diese Dinge und alles Neuere über den Äther ausführlich behandelt und es sollen hier zum Schlusse nur noch die Forscher genannt werden, welche die Natur und Entstehung des Äthers aufgeklärt haben. Vor allem Valentin Rose der Jüngere, der 1800 bewies, daß der Äther weder Schwefel, noch eine Säure enthält, Fourcroy und Vauquelin mit ihren wichtigen Arbeiten und besonders Williamson, der 1850 die Ätherbildung aus Alkohol und Schwefelsäure durch Entstehung und Zersetzung von Äthylschwefelsäure zeigte. Die berauschende Wirkung des Äthers war wohl schon länger bekannt, als der Chemiker Jackson 1842 ihn in Boston für die Zwecke der Narkose empfahl. Vier Jahre später konnten Morton und Warren die erste Operation in Äthernarkose ausführen.

Was nun die Herkunft der Schwefelsäure–Alkohol-Ver-

mischung und -Destillierung betrifft, so kann sie sehr alt sein, da für alchemistische und medizinische Zwecke — etwa Herstellung eines „aqua vitae“ — solche Manipulationen durchaus nahe lagen.

Man hat schon früher gelegentlich auf eine Stelle in der Epistola Accurtationis missa olim ... Roberto Anglorum Regi ... hingewiesen, wo von Vitriol und Weingeist u. a. die Rede ist. Der Herausgeber meiner Ausgabe (Basel, bei Waldkirch 1600) scheint nicht gut orientiert gewesen zu sein, oder wenig zuverlässig, wenn er in der Überschrift jenen Brief an den König im Jahre 1412 schreiben läßt. Damals war der echte Ramon Lull etwa 100 Jahre tot, und Robert III., König von Schottland, der gemeint sein könnte, ebenfalls seit sechs Jahren nicht mehr am Leben. Die Herkunft jener — übrigens nicht ganz klaren Stelle, und ebenso den Inhalt der Stelle selbst will ich noch untersuchen, wobei allerdings das ganze Problem „Raymundus Lullus“ nicht übersehen werden könnte.

Literatur

Über Äthylschwefelsäure

Dabit, Crells Annalen I, S. 394 (1802).

Sertürner (der Entdecker des Morphiums), Gilberts Ann. d. Phys. 60, 53; **64**, 67 (1818—1820).

Heeren, Ann. d. Phys. **7**, 193.

Hennel, Ann. d. Phys. **9**, 12; **14**, 273.

Serullas, Ann. d. Phys. **15**, 20.

Liebig, Wöhler, Ann. d. Phys. **22**, 487.

Liebig, Ann. Chem. **9**, 17 u. 32; **13**, 32 u. 38.

Dumas, Boullay, Ann. d. Phys. **12**, 99.

Über Schwefelsäure-Diäthylester

Villiers, Bull. soc. chim. [2] **34**, 36.

Lundvall, Ber. **13**, 1699 (1880).

Neff, Ann. Chem. **318**, 43.

Erlenmeyer sen., Ann. Chem. **162**, 380.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Chem. Zentralbl. **1900**, II, 614 (Patent).

P. Claesson, dies. Journ. [2] **19**, 231 (1879).

Über das „Weinöl“

E. C. Hartwig, dies. Journ. [2] **23**, 449 (1887), mit Literaturangaben.

Älteres über Weinöl und Äther

Pott, Joh. Heinr., Exercitationes Chymicae . . ., Berolini 1738.

Baumé, Dissertation Sur L'Aether, Paris 1757.

Fourcroy und Vauquelin, Ann. Chim. XXIII, 203 (1797).

Valentin Rose, Scherers Allgem. Journ. d. Chemie 4, 253 (1800), „Beweis, daß der durch Schwefelsäure bereitete Äther keine Schwefelsäure enthält".

Weitere Arbeiten über den Äther

Saussure, Gilberts Ann. d. Phys. 29, 132 (1808); Ann. chim. phys. [I] 89, 273.

Gay-Lussac, Ann. chim. phys. [II] 36, 294.

A. Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie mit Zusammenfassung älterer Ansichten.

Williamson, Über die Ätherbildung, Ann. Chem. 77, 37; 81, 73.

Die neuere Literatur

Über die technische Darstellung des Äthers vgl. Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, Berlin-Wien 1914.

Ferner: K. Sudhoff, Kurzes Handbuch der Geschichte der Medizin (Pagel), Berlin 1922, unter „Narkose" S. 418, und Karl Binz, „Der Äther gegen den Schmerz, ein 50jähriges Jubiläum", Stuttgart 1896.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

192. Die Reaktionen der starren Azide

[Zusammenfassende Abhandlung[1])]

Von

Alfred Bertho

(Eingegangen am 28. Juli 1928)

Unter den wenigen Stickstoffsystemen nimmt die Stickstoffwasserstoffsäure eine durchaus eigenartige Stellung ein. Durch eine große negative Bildungswärme von etwa −62 Cal ausgezeichnet, besitzt sie die für explosive Körper zwar nicht notwendige, aber günstige Eigenschaft der endothermen Bildung. Damit ergibt sich für einen glatten Zerfall des Stickstoffwasserstoffs im Sinne der Gleichung $2N_3H = 3N_2 + H_2$ als Explosionswärme der ansehnliche Betrag von 124 Cal.

Explosivität, die Eigenschaft durch einen geeigneten Initialimpuls infolge von Sensibilität in exothermer Reaktion spontan zu zerfallen, ist naturgemäß auch allen Abkömmlingen des Stickstoffwasserstoffs in mehr oder minder hohem Maße eigen, so daß damit für alle Azidokörper nach der physikalisch-chemischen Seite hin ein allgemeines Charakteristikum gegeben ist.

Die organischen Azidoverbindungen von der allgemeinen Formel RN_3 sind nach ihrem rein chemischen Verhalten grundsätzlich in zwei große Gruppen einzuteilen:

---

[1]) Es entspricht einem von Th. Curtius† geäußerten Wunsch, eine zusammenfassende Darstellung der in der Hauptsache während des Krieges und in der Nachkriegszeit im Heidelberger Institut ausgeführten Arbeiten über „starre Azide" zu geben. Der Inhalt des Referats deckt sich mit einem großen Teil seines am 6. März 1926 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin gehaltenen Abschiedsvortrags: „Die Reaktionen der starren und halbstarren Säureazide". Dieser Vortrag erschien nicht im Druck. Der Verfasser.

Die erste weniger differenzierte Gruppe umfaßt nur Säureazide, und zwar alle Carbonazide, $RCON_3$, deren Carbonazidogruppe, wie es ja in weitaus den meisten Fällen Tatsache ist, direkt am Kohlenstoff sitzt. Diese Carbonazide sind, wie allgemein bekannt, der Curtiusschen Umlagerung zugänglich.

Die zweite Gruppe, im Gegensatz zur ersten, die nicht umlagerungsfähigen sog. starren Azide umfassend, weist in ihren einzelnen Vertretern viel größere Mannigfaltigkeit auf.

Ein starres Azid, RN_3, ist dadurch gekennzeichnet, daß es unter Abgabe von einem Molekül Stickstoff einen nicht umlagerungsfähigen sog. starren, allgemeine Reaktionen zeigenden, valenztheoretisch ungesättigten zweiwertigen Rest $RN<$ zu bilden vermag. Zu den starren Aziden im weitesten Sinne des Wortes gehören alle Alkyl- und Arylazidokörper, die Sulfonazide und diejenigen Carbonazide, deren CON_3-Gruppe nicht mit Kohlenstoff, sondern mit Stickstoff oder Sauerstoff direkt in Verbindung steht und die, von wenigen Ausnahmen abgesehen, einer Curtiusschen Umlagerung nicht zugänglich sind.[1])

---

[1]) Nur wenige Fälle sind bisher bekannt geworden, in denen die Gruppierung $>NCON<$ unter Umlagerung zu einer einfachen Stickstoffbindung führt. Die Synthese des Hydrazins und von substituierten Hydrazinen von Schestakow wendet die Hoffmannsche Reaktion auf Harnstoff und dessen Derivate an. D.R.P. 164755, Z. f. angew. Chem. **1903**, 1061; Chem.-Ztg. **1905**, I, 1227. Außerdem konnte Darapsky, dies. Journ. [2] **76**, 444 (1907) in analoger Weise zeigen, daß Azodicarbonamid, $NH_2CON{=}NCONH_2$, mit Hypochlorit die Umlagerung eingeht und wohl über das intermediär entstandene Triazen $NH_2.CO.N{=}N.NH_2$ zu Carbaminazid oxydiert wird, das endlich zu Stickwasserstoff, Kohlensäure und Ammoniak verseift wird. Neuerdings konnte R. Stollé, Ber. **57**, 1063 (1924); dies. Journ. [2] **116**, 192 (1927); **117**, 185 (1927) zeigen, daß Diaryl- und Alkyl-aryl-carbaminsäureazide, $R_1R_2NCON_3$, sich unter Stickstoffabspaltung zu Indazolkörpern umlagern, wobei also Stickstoff an umgelagerten Stickstoff tritt, nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2NCON_3 \xrightarrow{-N_2} (C_6H_5)_2N.N{=}CO \longrightarrow C_6H_5\begin{matrix}\diagup NC_6H_5\\ \diagdown CO\end{matrix}\!\!>NH$$

Phenylcarbaminazid, $C_6H_5HNCON_3$, und Carbaminazid, H_2NCON_3, geben nach Th. Curtius und seinen Mitarbeitern keine ähnliche Umlagerung. Dies. Journ. [2] **52**, 454 (1895); **53**, 513 (1896); **58**, 205 (1898); Th. Curtius u. F. Schmidt, dies. Journ. [2] **105**, 177, 187 (1923). Auch Carbonylazid, N_3CON_3, verhält sich in diesem Sinne; Th. Curtius u. A. Bertho, Ber. **59**, 565 (1926); ebenso nach R. Stollé, dies. Journ. [2] **119**, 275 (1928), das Azid $C_6H_5N(.CON_3).N{:}CHC_6H_5$. S. auch S. 103 Anm. 3 d. Abhdlg.

Es ist naheliegend, daß innerhalb einer so großen Gruppe Unterschiede bestehen müssen, die in der mehr oder weniger großen Starrheit des Azidrestes und seiner Neigung zu gänzlichem Zerfall begründet liegen.

Das aromatische Sulfonazid stellt den Prototyp des starren Azids dar. Von ihm ausgehend haben Th. Curtius und seine Mitarbeiter die Reaktionen der starren Azide studiert, wobei verschiedentlich die von O. Dimroth bei Alkyl- und Arylazidoverbindungen bereits aufgefundenen speziellen Reaktionsweisen von Azidokörpern von einheitlichen Gesichtspunkten ausgehend auf ein systematisch geordnetes Material übertragen wurden. Die Alkylazidokörper zeigen, sofern sie eine Atomgruppierung $\equiv C-\overset{\|}{C}-N<$ besitzen, wie etwa das Benzylazid, $C_6H_5CH_2N_3$ (vgl. S. 102), und das Triphenylmethylazid, $(C_6H_5)_3CN_3$ [1]), das sich unter Stickstoffabspaltung zu Benzophenonanil umlagern kann, mannigfache Übergänge zum Verhalten der umlagerungsfähigen Carbonazide. Hier kann eine der Curtiusschen analoge Umlagerung eintreten. Im allgemeinen ist aber bei Alkylazidoverbindungen und bei Arylaziden natürlich stets eine solche Möglichkeit nicht gegeben. Wie erwähnt existieren auch Fälle, wo die an Stickstoff gebundene Carbonazidogruppe Umlagerung aufweist (vgl. Anm. S. 90). R. Stollé konnte wiederholt feststellen, daß Diaryl- und Alkyl-aryl-carbaminazide unter Stickstoffabspaltung in Indazolderivate übergehen, während Phenylcarbaminazid, Carbaminazid u. a. niemals Umlagerung im Molekül unter Entstehung einer Stickstoff–Stickstoffbindung zeigten.

Unter halbstarren Aziden versteht man nach dem Gesagten sinngemäß diejenigen unter den starren Aziden, die bei dieser oder jener Reaktion unter Aufgabe der ursprünglichen Atomanordnung im Azidmolekül oder infolge völligen oder teilweisen Zerfalls eine von den typisch starren Aziden abweichende Reaktionsweise zeigen.

Der Übersicht halber seien die von Th. Curtius und Mitarbeitern untersuchten starren und halbstarren Azide aufgeführt.

---

[1]) H. Wieland, Ber. **42**, 3020 (1909) und **46**, 2153 (1913).

1. Starre und halbstarre Säureazide

Benzolsulfonazid, $C_6H_5SO_2N_3$
p-Toluolsulfonazid, $CH_3C_6H_4SO_2N_3$
p-Chlorbenzolsulfonazid, $ClC_6H_4SO_2N_3$
p-Aminobenzolsulfonazid, $H_2NC_6H_4SO_2N_3$
α-Naphthalinsulfonazid, α-$C_{10}H_7SO_2N_3$
β-Naphthalinsulfonazid, β-$C_{10}H_7SO_2N_3$
α,β'-Naphthalindisulfonazid, α,β'-$C_{10}H_6(SO_2N_3)_2$
Benzylsulfonazid, $C_6H_5CH_2SO_2N_3$
Sulfurylazid, $N_3SO_2N_3$
Carbaminazid, H_2NCON_3
Phenylcarbaminazid, $C_6H_5HNCON_3$
Hydrazodicarbonazid, $N_3CONHNHCON_3$
Carbonylazid, N_3CON_3

2. Azidokörper

Phenylazid, $C_6H_5N_3$
Benzylazid, $C_6H_5CH_2N_3$
Stickstoffwasserstoff, HN_3
Azidoameisensäureester, N_3COOR
Azidoessigsäureester, N_3CH_2COOR
α-Azidopropionsäureester, CH_3CHN_3COOR
β-Azidopropionsäureester, $N_3CH_2CH_2COOR$

Die erwähnten vier Carbonazide und ebenso Azidoameisensäureester zeigen keine Curtiussche Umlagerung. Die Neigung des Stickstoffs, aus einer Umlagerung heraus sich mit seinesgleichen oder mit Sauerstoff zu verbinden, ist erfahrungsgemäß eine sehr geringe. Das Azid der Ameisensäure, $HCON_3$, ist unbekannt.

Organische Reaktionsmedien, worin, bei deren Beteiligung an der Reaktion, allgemein mit starren Aziden Reaktionen eingeleitet werden konnten, waren einerseits aromatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Aminbasen und Pyridine, andererseits, wie in verschiedener Hinsicht schon seit längerer Zeit bekannt, aliphatische Körper mit doppelter oder dreifacher Kohlenstoffbindung und solche mit reaktionsfähigen Methylen- und Methingruppen, d. h. mit der Fähigkeit der Enolisierung.

Die Einwirkung der starren Azide auf Azoverbindungen ergab weiterhin interessante Beiträge zu ihrem allgemeinen Verhalten.

Die Zersetzung verschiedener starrer Azide bei Gegenwart von Säuren, Alkalien und Wasser stellt ein weiteres, von Th. Curtius teilweise nicht erst in letzter Zeit bearbeitetes Teilgebiet der Untersuchungen dar, die aus naheliegenden Gründen nur auf speziell geeignetes Material ausgedehnt wurden. Ihrem Wesen nach gehören die von K. F. Schmidt aufgefundenen Reaktionen des Iminrestes hierher, die von hervorragender Bedeutung geworden sind. Diese Prozesse stehen in einem gewissen Gegensatz zu den in organischen Medien rein

thermisch ohne anderweitige Zusätze eingeleiteten Reaktionen. Sie stellen fast durchwegs Spezialfälle dar und sollen daher, sofern es sich als nützlich erweist, im Rahmen der Schilderung eben jener verallgemeinerungsfähigen Reaktionen abgehandelt werden.

Zahlreiche andere längst bekannte Reaktionsweisen der Azide mit anderen ungesättigten Systemen, mit Phosphinen, mit Grignardreagens usw. fallen nicht in den Rahmen des Referats.[1])

Das Molekül des starren Azids zeigt, sofern es echte „Starre-Azid-Reaktionen" eingeht, ein doppeltes Verhalten. Entweder betätigt sich sein unter N_2-Entwicklung entstandener starrer Rest $RN<$, oder die unveränderte Azidogruppe $(R).N_3$ äußert gegenüber kondensationsfähigen Systemen oder reaktionsfähigen Körpern ihre Fähigkeit zu Ringbildungen und anderweitigen Veränderungen.

Im ersteren Falle wird die Bezeichnung „Azidrest" den Erscheinungen und Ergebnissen der Reaktion am ehesten gerecht. Es ist hierbei praktisch ohne Bedeutung, ob der Rest mit einwertigem Stickstoff als solcher für kurze Zeit frei existiert, was, wie sich zeigen wird, durchaus diskutabel ist, oder, für welche Annahme ebenfalls berechtigte Gründe vorliegen, nur innerhalb des Molekülbereiches etwa einer primär entstehenden Anlagerungsverbindung gedacht werden darf. Der Verfasser ist der Ansicht, daß beide Fälle tatsächlich vorkommen.

Die für Azidzersetzungen typischen intensiven Färbungen sind für das Auftreten von freien Radikalen charakteristisch. Eine zwanglose Erklärung, die die Reaktionen des auf anderen Wegen erzeugten Radikals Phenylstickstoff, $C_6H_5N<$ (vgl. S. 104), von anderer Seite gefunden haben, in Fällen, wo eine andere Annahme als diejenige eines freien Radikals nach Entstehung und Wirkungsweise kompliziert erscheinen muß, und die Tatsache, daß der Rest des Diazobenzolimids,

---

[1]) H. Staudinger, Helv. 5, 87, 103 (1922), hat die Reaktionen der Azene, worunter er die aliphatischen Diazoverbindungen und die Azide versteht, einem kritischen Vergleich mit den Reaktionen der Ketene unterworfen. Dortselbst Literaturzusammenstellung. S. auch A. Bertho, Über die Einwirkung von Grignard-Reagens auf Carbonazidokörper, dies. Journ. [2] **116**, 101 (1927).

$C_6H_5N_3<$, der sich durch nichts von anderen starren Azidresten unterscheidet, sich in seiner Wirkungsweise im Vergleich zum Radikal Phenylstickstoff gleichartig verhält, führen zu dem Schlusse, daß in beiden Fällen prinzipiell identische Vorgänge vorliegen. Die restlose Verneinung der Bildung und Existenz von freien Radikalen aus starren Aziden würde notwendigerweise auch die angeführte Interpretation beim Phenylstickstoff zum Fallen bringen.

Es muß betont werden, daß in dieser Hinsicht bei den starren Aziden jede einschlägige Untersuchung fehlt und daß andererseits eine Reihe von Azidrest-Reaktionen zwangloser über die Annahme einer Anlagerungsverbindung, die aus dem unversehrten Azidmolekül und dem Molekül des Reaktionsteilnehmers entstanden wäre, erklärt werden kann. Dies gilt insbesondere für die auf S. 107 u. ff. beschriebene Bildung des Äthylenrings, die zweifellos über das Triazolin führt.

Möglicherweise bergen diese eben dargelegten Verhältnisse den Schlüssel für eine Erklärung, warum der Azidrest in ganz unkontrollierbarer Weise bald eine Anlagerung analog der des Triphenylmethyls an p-Xylol[1]) zeigt (S. 95 ff.), bald die Bildung des Äthyleniminrings bevorzugt (S. 97 ff.). Möglicherweise handelt es sich in jenem Fall um die Wirkung des freien Radikals, während in diesem Fall eben zunächst die diskutierte Anlagerungsverbindung entsteht.

A. Verhalten starrer Azide gegen aromatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Aminbasen und Pyridine

Am besten konnte das Verhalten der Sulfonazide[2]) in diesen Medien studiert werden, weil diese den reinsten Typ der starren Azide darstellen und weil, wie es bei den halbstarren Aziden, Carbaminazid, Carbonylazid, Sulfurylazid, Benzylazid u. a. oft überwiegend, wenn nicht ausschließlich der Fall ist, spezielle Zerfallsreaktionen, die das Ergebnis der Reaktion komplizieren, nicht auftreten.[3])

[1]) H. Wieland u. Carl Müller, Ann. Chem. **401**, 233 (1913).

[2]) Th. Curtius u. F. Lorenzen, Hydrazide und Azide aromatischer Sulfonsäuren, dies. Journ. [2] **58**, 160 (1898); Ernst Schrader, Über Hydrazide und Azide von Sulfocarbonsäuren, dies. Journ. [2] **95**, 312, 392 (1917); **96**, 180 (1918).

[3]) Am 11. 5. 1918 hielt Th. Curtius vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin einen zusammenfassenden Vortrag über „Starre

Drei Vorgänge sind hier wesentlich. Alle drei sind dadurch gekennzeichnet, daß der bei genügend hoher Temperatur durch Abspaltung eines Moleküls Stickstoff entstandene Rest RN< in Reaktion tritt.

1. Bei normalen Verhältnissen, d. h. beim Verkochen des Azids im Medium unter normalem Druck, tritt meistens, jedoch immer in größerem oder kleinerem Maße von der nachfolgenden unter 2. beschriebenen Reaktion begleitet, eine Verknüpfung des Azidrestes mit dem Kohlenwasserstoff, der Aminbase oder der Pyridinbase ein. Von maßgeblichem Einfluß für den Eintritt der Reaktion ist erfahrungsgemäß Größe und Art des Azidrestes. Es entsteht jeweils eine substituierte Aminoverbindung, die durch ihre Beständigkeit gegen Alkalien ausgezeichnet ist. So entdeckten Th. Curtius und J. Rissom[1]) zuerst, daß aus Benzolsulfonazid und Toluol o- und p-Benzolsulfontoluidid entsteht, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzolsulfazid}}{C_6H_5SO_2N_3} + \underset{\text{Toluol}}{C_6H_5CH_3} = \underset{\text{Benzolsulfontoluidid}}{C_6H_5SO_2NHC_6H_4CH_3} + N_2$$

p-Methylbenzolsulfonazid[2]) verhält sich analog, ebenso Benzylsulfonazid[3]), das zur Einwirkung auf p-Xylol und Naphthalin gebracht wurde. Wie schon Th. Curtius beim Rest des Benzolsulfonazids beobachtet hatte[4]), gelingt auch eine Verknüpfung des Benzylsulfonazidrestes mit Dimethylanilin, wobei im wesentlichen ein p-Substitutionsprodukt entsteht, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzylsulfonazid}}{C_6H_5CH_2SO_2N_3} + \underset{\text{Dimethylanilin}}{C_6H_5N(CH_3)_2} = \underset{\text{p-Benzylsulfamidodimethylanilin}}{C_6H_5CH_2SO_2NHC_6H_4N(CH_3)_2} + N_2$$

Säureazide", der nicht im Druck erschien. Außerdem: Th. Curtius, Über halbstarre und starre Säureazide, Z. f. angew. Chem. **27**, III, 23 (1914). Weitere Literaturangaben s. u.

[1]) Th. Curtius, Über Sulfonazide, Z. f. angew. Chem. **26**, 134 (1913); Chem.-Ztg. **1913**, 214.

[2]) G. Kraemer, Über p-Toluolsulfazid und sein Verhalten gegen Kohlenwasserstoffe nnd Aminbasen. Inaug.-Diss. Heidelberg 1916. Bei Klohe & Silber.

[3]) Friedrich Wilh. Haas, Das Hydrazid und Azid der Benzylsulfonsäure. Inaug.-Diss. Heidelberg 1915. Bei Klohe & Silber. Dies. Journ. [2] **102**, 85 (1921).

[4]) Privatmitteilung von Herrn Geh.-Rat Curtius.

Th. Curtius und G. Kraemer[1]) konnten auch, um einen neuen charakteristischen Fall anzuführen, erstmals zeigen, daß Pyridin in ähnlicher Weise reagiert; so gab p-Toluolsulfonazid mit Pyridin wahrscheinlich ein Gemisch zweier p-Toluolsulfonamidopyridine nach der Gleichung:

$$\underset{\text{p-Toluolsulfonazid}}{CH_3C_6H_4SO_2N_3} + \underset{\text{Pyridin}}{C_5H_5N} = \underset{\text{p-Toluolsulfonamidopyridin}}{CH_3C_6H_4SO_2NHC_5H_4N} + N_2$$

β-Naphthalinsulfonazid[2]), p-Chlorbenzolsulfonazid[3]), p-Aminobenzolsulfonazid und dessen Acetylverbindung[4]) verhalten sich analog den erwähnten Sulfaziden. Carbaminsäureazid reagiert gegenüber Kohlenwasserstoffen in untergeordnetem Maße in gleicher Weise und liefert mit Benzol Phenylharnstoff, der sich jedoch unter den angewandten Bedingungen zu symmetrischem Diphenylharnstoff umsetzte und als solcher gefunden wurde.[5])

$$\underset{\text{Carbaminazid}}{NH_2CON_3} + \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} = \underset{\text{Phenylharnstoff}}{NH_2CONHC_6H_5} + N_2$$

Auch der durch rein thermischen Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure bzw. des Stickstoffammoniums erzeugte Iminrest >NH besitzt, wie der Verfasser eingehend zeigen konnte, die Fähigkeit, den Benzolring anzugreifen.[6]) Ebenso verhält sich der Rest des Carbonylazids >NCON<.[7]) Beide Male, im letzteren Fall mit nachfolgender Hydrolyse, entstehen die entsprechenden Aminbasen. Daß außerdem K. F. Schmidt[8]) den

---

[1]) Vgl. Anm. 2 S. 95.

[2]) Hans Bottler, Über α-Naphthalinsulfonhydrazid und über das Verhalten des β-Naphthalinsulfonazids gegen Kohlenwasserstoffe und Aminbasen. Inaug.-Diss. 1925. Bei Winter, Heidelberg.

[3]) Hans Vorbach, Über das Hydrazid und Azid der p-Chlorbenzolsulfonsäure. Inaug.-Diss. Heidelberg 1925.

[4]) Th. Curtius u. W. Stoll, Über das Hydrazid und Azid der Acetylsulfanilsäure und der Sulfanilsäure, dies. Journ. [2] **112**, 117 (1926).

[5]) Th. Curtius u. F. Schmidt, dies. Journ. [2] **105**, 181 (1926). An dieser Stelle wird auch über die speziellen Zerfallsreaktionen dieses Azids eingehend berichtet.

[6]) A. Bertho, Ber. **59**, 590 (1926).

[7]) Th. Curtius u. A. Bertho, Ber. **59**, 565 (1926) und Alfred Bertho, Der Zerfall des Carbonylazids in aromatischen Kohlenwasserstoffen. Habilitationsschrift 1925. Bei Hörning, Heidelberg.

[8]) K. F. Schmidt, Ber. **57**, 704 (1924). Ausfürlich: Über die Bildung von Hydrazin, Hydroxylamin und Anilin aus Stickstoffwasserstoff-

in einer benzolischen Stickwasserstoffsäurelösung jedoch vermittelst konzentrierter Schwefelsäure erzeugten Iminrest u. a. zur Einwirkung auf das Solvens bringen konnte, muß der Vollständigkeit halber als interessante und verwandte Reaktion Erwähnung finden. Er erhielt dadurch Anilin:

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Stickwasserstoff}}{N_3H} = \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + N_2$$

Das wegen seines einfachen chemischen Charakters zum Studium der Reaktionen starrer Azide ausgezeichnet geeignete Diazobenzolimid, $C_6H_5N_3$, gibt diese Reaktion, d. h. Verknüpfung seines Restes $C_6H_5N<$ mit Kohlenwasserstoffen[1]), nicht. Es liegt hier ein besonders träger Rest vor (vgl. jedoch S. 104).

Eine Verknüpfung mit dem Kohlenwasserstoff unterbleibt ferner, wenn, wie Th. Curtius und F. Ehrhart[2]) beim halbstarren Benzylazid nachweisen konnten, andere Möglichkeiten zum Umsatz gegeben sind.

Besonders interessant sind die anders gearteten eigentümlichen Veränderungen, die der Benzolring durch die unter Stickstoffverlust entstandenen Reste der symm. halbstarren hochexplosiven Diazide, Sulfurylazid, $N_3SO_2N_3$, und Carbonylazid, N_3CON_3, erleidet. Bei der Einwirkung von Sulfurylazid auf p-Xylol im Autoklaven entstehen nach Th. Curtius und F. Schmidt[3]) in der Hauptsache zwei Siebenringbasen, deren Entstehung nach F. Schmidt in Anlehnung an die Wielandsche Regel folgendermaßen zu deuten ist. Es entstehen zunächst über ein intermediäres Anlagerungsprodukt (I),

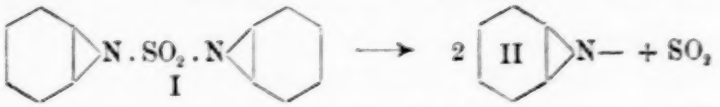
säure. Avtryk ur acta academiae Aboensis mathematica et physica II, 1923, Nr. 1.

[1]) Alfred Bertho, Der Zerfall des Phenylazids in Benzol und p-Xylol, Ber. 57, 1138 (1924).

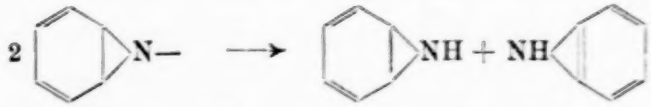
[2]) Th. Curtius u. F. Ehrhart, Der Zerfall des Benzylazids in indifferenten Medien und in Malonester, Ber. 55, 1559 (1922).

[3]) Th. Curtius, Sulfurylazid und aromatische Kohlenwasserstoffe, Z. f. angew. Chem. 28, III, 5 (1915); Th. Curtius, Über den Aufschluß des Benzolkerns durch Diazoessigester und durch Sulfurylazid; Z. f. angew. Chem. 30, III, 532 (1917); K. F. Schmidt, Über stickstoffhaltige Siebenringe. Habilitationsschrift 1921. Bei Helmut, Heidelberg; Th. Curtius u. F. Schmidt, Die Einwirkung von Sulfurylazid, $N_3SO_2N_3$, auf p-Xylol, Ber. 55, I, 1571 (1922); F. Schmidt, Die Einwirkung von Sulfurylazid auf Benzol, ebenda 1581.

das zur vollkommenen Dissoziation geeignet sein soll — hierfür spricht das Auftreten großer Mengen SO_2 —, zwei Reste (II)

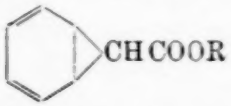


die durch Austausch von Wasserstoff im Sinne des Schemas:



zwei Siebenringbasen bilden. Die Konstitution steht nur für die wasserstoffreichere mit einiger Sicherheit fest. Bei der wasserstoffärmeren in der angeschriebenen Form würde es sich um das theoretisch wichtige erste Benzolderivat handeln, das in Orthostellung durch Stickstoff verknüpft ist. Die Verhältnisse sind nicht zuletzt wegen der geringen Ausbeuten noch nicht genügend geklärt.

In ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Aufschluß des Benzolkerns, d. h. Lösung einer Doppelbindung durch Sulfurylazid[1]) unter Bildung von Siebenringbasen, steht die Bildung des Norcaradiencarbonsäureesters[2])



aus Benzol und dem Diazoester, wie denn überhaupt die aliphatischen Diazoverbindungen oft bis in allerletzte Einzelheiten zahlreiche Analogien zu den Aziden zeigen. Hierauf wird noch öfters hingewiesen werden.

Die Einwirkung von Carbonylazid auf Benzol, Toluol, p-Xylol und p-Cymol, die von Th. Curtius und dem Verfasser[3]) studiert wurde, führt bei allen Kohlenwasserstoffen allgemein zu einem andersartigen und durchaus unerwarteten Ergebnis. Es entstehen die entsprechenden Pyridinderivate. Nach der Interpretation des Verfassers ist der Vorgang folgender-

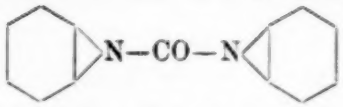
---

[1]) Vgl. Anm. 3 S. 97.

[2]) Th. Curtius u. E. Buchner, Ber. **18**, 2377 (1885); E. Buchner, Ber. **29**, 106 (1896); **30**, 632 (1897); **31**, 402, 2241, 2247 (1898); 685, **33**, 3454 (1900); **34**, 982 (1901); **36**, 3502 (1903); **37**, 931 (1904).

[3]) Vgl. Anm. 7 S. 96.

maßen zu deuten. Aus dem zunächst analog wie bei Sulfurylazid und p-Xylol entstehenden Anlagerungsprodukt



entstehen allerdings weniger leicht als dort zwei Reste, die den Ergebnissen der Reaktion entsprechend eine intramolekulare Umlagerung zum Pyridinderivat erleiden, wobei die Abspaltung einer Methingruppe zu erwarten ist, im Sinne des Schemas:

Das gebildete Kohlenoxyd wurde nachgewiesen. Diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit, weil F. Schmidt bei Überprüfung seiner Arbeit über die Einwirkung von Sulfurylazid auf Benzol festgestellt hatte, daß hier nicht wie ursprünglich vermutet eine Siebenringbase vorlag, sondern daß vielmehr reines Pyridin entstanden war. Überdies konnte der Verfasser kürzlich zeigen[1]), daß auch Sulfurylazid und p-Cymol in der Hauptsache eine Base liefert, die nur der Pyridinreihe angehören kann. Eine Erklärung, warum Carbonylazid durchwegs Pyridine, Sulfurylazid in einem Falle auch Siebenringbasen liefert, ist bis zur endgültigen Klärung der Verhältnisse nicht zu geben. Bei Carbazid tritt überdies noch, wie bereits erwähnt, eine normale „Starre-Azidreaktion" auf, indem vermutlich über einen intermediär gebildeten Harnstoff durch Hydrolyse Aminbase entsteht.

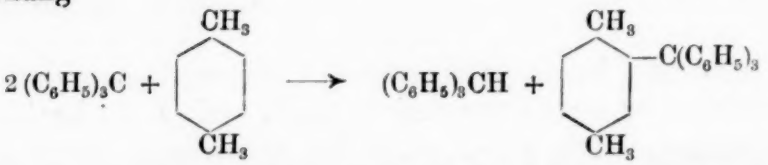
Azidoester sind in ihrem Verhalten gegen Kohlenwasserstoffe nicht untersucht. Ihr leicht zum Zerfall neigendes Gefüge machte eine diesbezügliche Untersuchung nicht erfolgversprechend.

Für den Eintritt des Azidrestes gilt allgemein die Bevorzugung der Substitution in Orthostellung des Benzolkerns, ebenso entstehen im wesentlichen α-substituierte Pyridine und α-substituierte Naphthylamine. Die p-Stellung wird meistens nur in untergeordnetem Maße eingenommen. Durch Hydrolyse mit Salzsäure zerfallen die hierzu am besten ge-

[1]) A. Bertho, Th. Curtius u. F. Schmidt, Ber. **60**, 1717 (1927).

eigneten Additionsprodukte von Sulfonazidresten an Kohlenwasserstoffe usw. in die zugehörigen Sulfosäuren und Aminoverbindungen. Daß dadurch eine ausgezeichnete Darstellungsmethode von sonst sehr schwer zugänglichen Aminbasen gegeben ist, leuchtet ein; ihre präparative Ausnützung wird nur durch die häufig sehr geringen Ausbeuten beeinträchtigt.

Auf die Verwandtschaft dieser für starre Azide typischen Reaktion mit einer Reaktion der Triphenylmethyle ist bereits hingewiesen worden (S. 94). Triphenylmethyl verbindet sich mit p-Xylol zu p-Xylyltriphenylmethan unter gleichzeitiger Bildung von Triphenylmethan nach der Gleichung



2. Der zweite Reaktionsverlauf führt nicht zu einem substituierten Amid, sondern es erfolgt Hydrierung des Azidrestes $RN<$ zum reinen Amid RNH_2. Er ist gekennzeichnet durch erhöhten Druck, d. h. durch eine Temperatur, die über der normalen Siedetemperatur des Lösungsmittels liegt. Auch diese Annahme soll nicht in allen Fällen bindend sein, weil ebenso wie bei 1. der Azidrest oder das Lösungsmittel die Reaktion in ausschlaggebender Weise beeinflussen können.

Es gelten die Gleichungen[1]):

$$CH_3C_6H_4SO_2N_3 + 2H = CH_3C_6H_4SO_2NH_2 + N_2$$
$$C_6H_5CH_2SO_2N_3 + 2H = C_6H_5CH_2SO_2NH_2 + N_2$$
$$C_6H_5N_3 + 2H = C_6H_5NH_2 + N_2$$
$$HN_3 + 2H = NH_3 + N_2$$
$$C_6H_5CH_2N_3 + 2H = C_6H_5CH_2NH_2 + N_2$$

Der Azidrest wirkt in diesem Falle dehydrierend auf das Reaktionsmedium und erzeugt aus ihm durch Wasserstoffentzug charakteristische Produkte [ursprünglich als „Antikörper" bezeichnet[2])], die durch Zusammentritt der entstandenen Molekelreste gebildet werden. Sie sind häufig nicht zu isolieren oder solch komplizierte Körper, daß ihre Bildungsweise nicht durchsichtig ist. So gab Benzylsulfonazid in Anilin und Dimethylanilin

[1]) Vgl. die aufgeführten Arbeiten über die nachfolgende Azide.

[2]) Die Bezeichnung ist aufgegeben.

p,p'-Diamidotriphenylmethan bzw. dessen Tetramethylderivat, die Leukobase des Malachitgrüns, Benzol- und Toluolsulfonazid lieferten in den beiden methylierten Anilinen in der Hauptsache Di- und Tetramethyldiamidodiphenylmethan, und endlich konnte bei der Verkochung von Benzolsulfonazid in Anilin einmal eine geringe Menge eines Benzidins isoliert werden. Einen stickstofffreien „Antikörper", dessen Bildungsweise außerdem offensichtlich ist, konnte der Verfasser erstmals bei der Zersetzung von Phenylazid in p-Xylol erhalten.[1]) Hierbei bildet sich einerseits Anilin, andererseits symm. p, p'-Ditolyläthan nach der Gleichung:

$$C_6H_5N_3 + 2C_6H_4(CH_3)_2 = CH_3C_6H_4CH_2CH_2C_6H_4CH_3 + C_6H_5NH_2 + N_2$$

Die erwähnte Reaktion zeigen fast ausnahmslos alle starren Azide, auch die Stickstoffwasserstoffsäure[2]), sofern sie nicht explosiv zerfällt, nur daß ihr Rest, das Imin >NH, sich die notwendigen H-Atome nicht aus dem Lösungsmittel, sondern aus seinesgleichen holt. Es entsteht zunächst Stickstoffammonium und Stickstoff (I). Bei weiterem Zerfall von N_4H_4 wird dann auch das Medium in Anspruch genommen (II). Vgl. S. 96.

$$\text{I.} \quad 4N_3H = NH_3N_3H + 4N_2$$
$$\text{II.} \quad NH_3N_3H + 2H = 2NH_3 + N_2$$

Im übrigen sind derartige Produkte, wie sie bei der Amidbildung, die doch unter möglichstem Ausschluß von Wasser statthat, notgedrungen entstehen müssen, wie schon erwähnt, häufig nicht zu isolieren. Sie müssen dann in den bei allen diesen Reaktionen hauptsächlich aus Azidresten und Lösungsmittelmolekülen entstehenden Harzen gesucht werden. Wenn sie als definierte Produkte auftreten, entspricht ihre Menge niemals dem gebildeten Amid, weil auch dann stets Harze entstehen und weil Spuren von Wasser, wie oft gezeigt werden konnte, nicht auszuschließen sind und sich ebenfalls an der Amidbildung beteiligen.

So gilt z. B. für die Hydrolyse des Phenylazids[3]) durch Wasser die Gleichung:

$$C_6H_5N_3 + H_2O = C_6H_5NH_2 + N_2 + O$$

---

[1]) A. Bertho, Ber. 57, 1138 (1924).
[2]) A. Bertho, Ber. 59, 590 (1926).
[3]) Vgl. Habilitationsschrift A. Bertho, Anm. 17, S. 21.

Der Verbleib des Sauerstoffs ist hier nicht einwandfrei festzustellen. In einigen Fällen, wo es sich um Azidhydrolysen mit Säuren handelte, trat er in definierten Oxydationsprodukten in Erscheinung.

Bei der Zersetzung von Benzylazid mit Mineralsäuren, die in einem Drittel der Reaktion

$$\text{I.}\quad C_6H_5CH_2N_3 + H_2O = C_6H_5CH_2NH_2 + N_2 + \underline{O}$$

gehorcht, fanden Th. Curtius und A. Darapsky[1]), daß der zu erwartende Formaldehyd, der sich aus dem zweiten Reaktionsverlauf nach der Gleichung:

$$\text{II.}\quad C_6H_5CH_2N< \longrightarrow C_6H_5N{=}CH_2 \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5NH_2 + CH_2O$$

ergeben sollte, in Form seines Oxydationsproduktes Ameisensäure auftritt. Für die Zersetzung von β-Azidoäthylamin[2]) wird ein ganz analoger Oxydationsprozeß durch folgende Gleichungen zum Ausdruck gebracht:

$$\text{I.}\quad \underset{\beta\text{-Azidoäthylamin}}{N_3CH_2CH_2NH_2} + H_2O = \underset{\text{Äthylendiamim}}{H_2NCH_2CH_2NH_2} + \underline{O} + N_2$$

$$\text{II.}\quad N_3CH_2CH_2NH_2 \xrightarrow{-N_2} \underset{\text{Imin}}{NH{=}CHCH_2NH_2}$$

$$\xrightarrow[-NH_3]{+H_2O} \underset{\text{Glycinaldehyd}}{CHOCH_2NH_2} \xrightarrow{+O} \underset{\text{Glycin}}{NH_2CH_2COOH}$$

In diesem Sinne sind auch die teilweise definierten Dehydrierungsprodukte aufzufassen, die K. Brass und Mitarbeiter[3]) bei der sauren Zersetzung der Phenanthrenchinonazide und Anthrachinonazide aufgefunden haben. Hierbei verläuft die Reaktion nicht nur analog der Bildung von p-Aminophenol aus Diazobenzolimid[4]), sondern es bildet sich oft — manchmal sogar ausschließlich — das reine Amin, was nach obigem das gleichzeitige Auftreten von Dehydrierungs- bzw. Oxydationsprodukten zur Folge hat. Aminbildung aus Arylaziden hat in erster Linie außerdem E. Bamberger[5])

[1]) Th. Curtius u. A. Darapsky, dies. Journ. [2] **63**, 428 (1901); Th. Curtius, Ber. **45**, 1058 (1912). [2]) Ebenda.

[3]) K. Brass u. Mitarbeiter, Ber. **57**, 121 u. 128 (1924); **58**, 204 u. 755 (1925); Ann. Chem. **441**, 217 (1925); Ber. **61**, 983 (1928).

[4]) P. Griess, Ber. **19**, 314 (1886); P. Friedländer u. M. Zeitlin, Ber. **27**, 195 (1894).

[5]) E. Bamberger, Ann. Chem. **424**, 233 (1924). Zusammenfassender Bericht.

gelegentlich seiner umfangreichen Arbeiten über deren saure Zersetzung häufig beobachtet.

3. Die dritte Möglichkeit eines Reaktionsverlaufs ist durch den **Zusammentritt zweier Azidreste zu einem Azokörper** gegeben, ein Vorgang, der bisher eindeutig bei zwei Aziden beobachtet wurde und der übrigens ohne die Gegenwart eines Lösungsmittels ebenfalls in geringerem Maße statthat. So ergibt Carbaminazid in Benzol und p-Xylol[1]) und auch bei seiner Zersetzung ohne Lösungsmittel Hydrazodicarbonamid, das nach J. Thiele[2]) aus primär gebildetem Azodicarbonamid unter den Einfluß der gleichzeitig entstehenden Cyanursäure entstanden gedacht werden darf, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Carbaminazid}}{2\,NH_2CON_3} = \underset{\text{Azodicarbonamid}}{NH_2CON{=}NCONH_2} + 2N_2\,^{3})$$

$$\underset{\text{Azodicarbonamid}}{2\,NH_2CON{=}NCONH_2} = \underset{\text{Hydrazodicarbonamid}}{NH_2CONH{-}NHCONH_2} + N_2 + \underset{\text{Isocyansäure}}{2\,HNCO}$$

Diazobenzolimid liefert bei seiner Zersetzung in Benzol, in p-Xylol, in Wasser oder ohne Solvens u. a. das beständige Azobenzol.[4])

$$2\,C_6H_5N{<} = C_6H_5N{=}NC_6H_5$$

Diesen Reaktionen verwandt ist zweifellos die von K. F. Schmidt aufgefundene Bildung von Hydrazin bei der Zersetzung von Azoimid in benzolischer Lösung durch konzentrierte Schwefelsäure. Nach Schmidt[5]) dürften sich die kurzlebigen Iminreste vorübergehend zum Diimin zusammenlagern, das in einer Weise, wie sie für Körper von radikalartigem Charakter typisch ist, augenblicklich zu Hydrazin und Stickstoff disproportioniert wird:

$$4\,NH \longrightarrow 2\,HN{=}NH \longrightarrow H_2NNH_2 + N_2$$

Eine intermediär erfolgende Anlagerung der Elemente des Wassers an die Azidreste[6]) und darauffolgende Abspaltung

[1]) Th. Curtius u. F. Schmidt, dies. Journ. [2] **105**, 177 (1923).

[2]) J. Thiele, Ann. Chem. **270**, 9 (1892).

[3]) H. Lindemann u. W. Schultheis, Ann. Chem. **464**, 237 (1928), glauben eine Dimerisation von Azidresten im obigen Fall in Zweifel ziehen zu müssen. Wir verweisen demgegenüber auf die Reaktionen des Carbaminazids auf S. 96, 107, 109 und auf Anm. 1 S. 90 ds. Abhdlg.

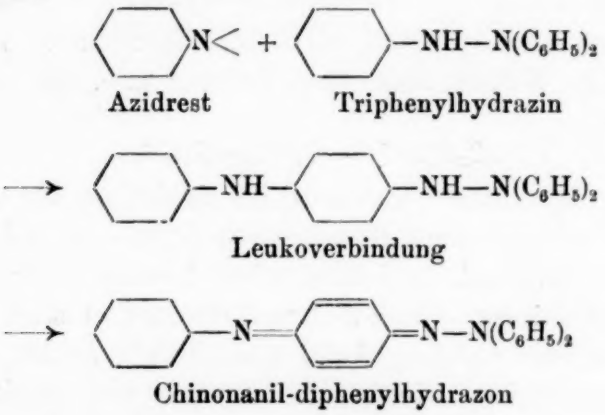
[4]) Vgl. Anm. 1 S. 97 und Anm. 3 S. 101.

[5]) Vgl. Anm. 8 S. 96. Vgl. auch F. Raschig, Stickstoffstudien.

[6]) Vgl. hierzu die Bildung von Azobenzol aus Nitrosobenzol und Anilin, bzw. durch Oxydation von Anilin.

unter gleichzeitiger Bildung des Azokörpers anzunehmen, ist nicht einzusehen, da verschiedene Reaktionen bekannt geworden sind, in denen das freie Radikal Phenylstickstoff $C_6H_5N<$ mit einwertigem Stickstoff den Reaktionsverlauf zwanglos erklärt und weil zwischen diesem Radikal und Azidresten kein prinzipieller Unterschied besteht (vgl. S. 93).

So gibt Triphenylhydrazin[1]) bei der Spaltung im wesentlichen Diphenylamin und Phenylstickstoff, der sich zu Azobenzol polymerisiert, während das als Nebenprodukt auftretende Chinonanil-diphenylhydrazon als aus der Leukoverbindung hervorgegangen, einmal die Existenz des Phenylstickstoffs als freies Radikal wahrscheinlich macht und außerdem eine Verknüpfung des Restes $C_6H_5N<$, die im Falle Kohlenwasserstoff plus Diazobenzolimid nicht realisierbar war, darstellt, gemäß dem Schema:



St. Goldschmidt nimmt ebenso beim Chlorentzug von Phenyldichloramin mit Kupferpulver[2]) und bei der Dehydrierung von homologen Anilinbasen mit Bleisuperoxyd[3]) als intermediär auftretendes Radikal Phenylstickstoff an, der sich zu Azobenzol und höheren Polymeren polymerisiert und in beiden Fällen außerdem in einem zweiten Reaktionsprodukt, Phenylchinondiimin, in Erscheinung tritt:

$$\underset{\text{Phenylstickstoff}}{2\,C_6H_5N<} = C_6H_5N< + =C_6H_4=NH = \underset{\text{Phenylchinondiimin}}{C_6H_5N=C_6H_4NH}$$

[1]) H. Wieland u. A. Reverdy, Ber. 48, 1112 (1915).
[2]) St. Goldschmidt, Ber. 46, 2734 (1913); 55, 2450 (1922).
[3]) St. Goldschmidt, Ber. 53, 28 (1920).

Allgemein kann bezüglich des Zusammentritts von Azidresten zu Azoverbindungen gesagt werden, daß ein solcher nur dann zu einem beständigen Azokörper führen kann, wenn die Starrheit der Azidreste und die Stabilität ihrer Gruppen genügend groß ist. In ausgesprochenem Maße zeigen dies die Reste des Phenylazids, die sich zum beständigen Azobenzol zusammenlagern, während die Reste des Carbaminsäureazids und auch das aus ihnen gebildete Azodicarbonamid viel leichter zum Zerfall neigen. Die erörterte Reaktion ist aus den erwähnten Gründen von den übrigen starren Aziden, soweit sie nicht Homologe bzw. Substitutionsprodukte der besprochenen Azide sind, nicht zu erwarten.

Daß aliphatische Diazokörper zahlreiche Analogien zu den Aziden zeigen, ist schon erwähnt worden. Zahlreiche Beispiele hierfür werden im Verlauf der Abhandlung aufgeführt werden. Die Bildung von Fumarester aus Diazoessigester:

$$2\,N_2CHCOOR \longrightarrow (CH)_2(COOR)_2 + 2\,N_2$$

ist ein Analogon zu beiden obigen Fällen.[1])

B. Verhalten starrer Azide gegen aliphatische Körper mit Doppel- und Dreifachkohlenstoffbindungen sowie mit reaktionsfähigen Methylen- und Methingruppen

Zwei Hauptreaktionen lassen sich bei allen Untersuchungen, bei denen starre Azide auf Körper obiger Art zur Einwirkung gebracht wurden, allgemein unterscheiden.

Im ersten und weniger häufigen Fall tritt der unter Stickstoffabspaltung entstandene starre Rest unter Verknüpfung gegebenenfalls unter Lösung einer ungesättigten Bindung in Reaktion. Neben diesem Vorgang kann gelegentlich die im vorigen Kapitel besprochene Hydrierung des Azidrestes eintreten.

Im zweiten Falle reagiert die zur Aufrollung gebrachte unversehrte Azidogruppe, die sich ohne jede Stickstoffabspaltung mit Verbindungen, welche doppelte oder dreifache Kohlenstoffbindungen oder reaktionsfähige Methylen- oder Methingruppen enthalten, unter Bildung beständiger

[1]) Vgl. hierzu Th. Curtius u. R. Jay, dies. Journ. [2] **39**, 55 (1889); Loose, dies. Journ. [2] **79**, 507 (1909).

Fünfringe — 1-substituierte 1,2,3-Triazole und deren Oxy- und Hydroderivate — kondensiert. Dies stellt eine Reaktion dar, die, sofern es sich um Körper mit Doppel- oder Dreifachkohlenstoffbindungen handelt, vollkommen mit der von Th. Curtius und E. Buchner[1]) aufgefundenen Synthese von Pyrazolen und Pyrazolinen aus aliphatischen Diazoverbindungen und eben diesen Körpern in Parallele zu setzen ist. Sie führt zu Triazolen und Triazolinen. Sofern jedoch Körper mit reaktionsfähigen Methylen- und Methingruppen in Betracht kommen, besteht ein Analogon zur Triazolbildung in der Bildung von Pyrazolderivaten aus Diazoessigester und 1,3-Diketonen[2]) sowie Malonester und substituierten Malonestern.[3]) Vgl. S. 113 und 114.

1. Als Vorgang, bei dem ein Azidrest in Reaktion tritt und der allgemein durch eine Verkochung des Azids unter gewöhnlichen Verhältnissen veranlaßt wird, ist insbesondere die von Th. Curtius und G. Ehrhart[4]) aufgefundene Bildung von Benzylaminomalonester aus Benzylazid und Malonester und von Benzylaminomethylmalonester aus Benzylazid und Methylmalonester anzuführen. Es gelten die Gleichungen:

$$C_6H_5CH_2N_3 + CH_2(COOR)_2 = C_6H_5CH_2NHCH(COOR)_2 + N_2$$

Damit waren zum erstenmal, ähnlich wie es mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Aminbasen und Pyridinbasen bereits bekannt war (vgl. vor. Kap.), auch aliphatische Verbindungen mit dem Azidrest verknüpft worden. Im Verlauf weiterer ähnlicher Untersuchungen wurde u. a. festgestellt, daß auch Benzolsulfonazid sich mit Malonester unter Bildung von Benzolsulfonamidomalonester vereinigt[5]), allerdings

---

[1]) E. Buchner, Ber. **21**, 2638 (1888); **22**, 842 (1889); **23**, 701 (1890); **35**, 35, 784, 789 (1902); Ann. Chem. **273**, 122 (1892). E. Buchner, Synthesen von Pyrazol-, Pyrazolin- und Trimethylenderivaten mittels Diazoessigäther. Ein Beitrag zur Kenntnis der ringförmigen Atomverbindung. Habilitationsschrift München. Druck von F. Straub 1891.

[2]) A. Klages, dies. Journ. [2] **65**, 387 (1902); Ber. **36**, 1128 (1903).

[3]) Alfred Bertho u. Hans Nüssel, Ann. Chem. **457**, 278 (1927).

[4]) Vgl. Anm. 2 S. 97.

[5]) Henry Meier, Über Zwischenprodukte bei der Synthese von α-Aminosäuren aus Malonester und einige Reaktionen mit starren Säureaziden. Inaug.-Diss. Heidelberg 1922.

mit so geringer Ausbeute, daß die mit dieser Reaktion beabsichtigte Aminosäuresynthese, die sich im Gegensatz zu Benzylazid bei Verwendung von Sulfonazid durch nachfolgende Verseifung ergeben hätte, illusorisch wurde. Wesentlich ist in diesen Fällen, daß eine durch Natrium aktivierbare Gruppe vorliegt, wirkt doch, wie Th. Curtius und K. Raschig[1]) zeigen konnten, Benzylazid nicht auf den dieser Forderung nicht genügenden Bernsteinsäureester. Daher gelingt es auch, wie Th. Curtius und G. Ehrhart[2]) nachwiesen, Carbaminazid mit Malonester und auch mit Barbitursäure in Reaktion zu bringen. Aus Malonester bildet sich hierbei Ureido- bzw. Diureidomalonester, während mit Barbitursäure in sehr verwickelter Reaktion eine Reihe von Körpern entstanden, die noch nicht alle aufgeklärt sind, doch sicher nicht durch normalen Eintritt des Carbaminsäureazidrestes gebildet wurden. Benzylazid[3]) hingegen reagiert mit Barbitursäure wie erwartet unter Bildung von Benzyluramil.

$$C_6H_5CH_2N_3 + \overline{CH_2CONHCONHCO}$$

$$= C_6H_5CH_2NH\overline{CHCONHCONHCO} + N_2\,^{4})$$

In ähnlicher Weise können Azidreste mit aliphatischen Verbindungen, die Doppel- oder Dreifachkohlenstoffbindungen enthalten, verknüpft werden. Der Rest des Carbaminazids[5]) löst die im Fumarsäureester vorhandene Doppelbindung wahrscheinlich unter Bildung eines Äthylenrings, eine Reaktion, die der besprochenen Entstehung von Sieben-

---

[1]) Kurt Raschig, Über die Einwirkung von Benzylazid auf Bernsteinsäureester, Fumarsäureester und Acetylendicarbonsäureester. Inaug.-Diss. Heidelberg 1924. Bei Klohe & Silber.

[2]) Th. Curtius, Einwirkung von Carbaminazid auf Malonester und auf Barbitursäure, Ber. 56, II, 1577 (1923).

[3]) Privatmitteilung von Herrn Geh.-Rat Th. Curtius.

[4]) Die Bildung von Barbiturylessigsäure aus Diazoessigester und Barbitursäure wäre als typischer Analogiefall aus der Diazoreihe anzuführen.

[5]) W. Dörr, Über die Einwirkung von Carbaminazid auf Fumarsäureester. Inaug.-Diss., maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek in Heidelberg 1923.

ringbasen bei der Einwirkung von Sulfurylazid auf p-Xylol[1]) an die Seite zu setzen ist.

$$NH_2CON_3 + C_2H_2(COOR)_2 = NH_2CON\begin{matrix}CH{-}COOR\\ |\\ CH{-}COOR\end{matrix} + N_2$$

Carbaminazid Fumarester Äthyleniminderivat

Der Bildung des Äthyleniminrings geht jedoch zweifellos die Triazolinbildung voraus, denn man hat es häufig in der Hand, durch Anwendung geeigneter Bedingungen die Reaktion in diesem oder jenem Sinne zu leiten und das Stadium der Triazolinbildung festzuhalten. Ausschlaggebend ist also das Verhalten von Aziden, die Triazolinbildung zeigen bzw. dasjenige der aus ihnen gewonnenen Triazoline.

Nach L. Wolff[2]), der erstmals Phenylazid mit Äthylenkörpern in Reaktion brachte und dabei definierte Produkte fassen konnte — die Anlagerung von Phenylazid an Acetylenkörper war durch die schönen Arbeiten von O. Dimroth[3]) schon bekannt geworden —, spaltet das aus Diazobenzolimid und Styrol gewonnene Triazolin leicht Stickstoff ab und geht dabei in ein Derivat des Iminoäthylens,

$$C_6H_5N\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH\\ |\\ C_6H_5\end{matrix}$$

über. Th. Curtius und K. Raschig[4]) konnten bei dem aus Benzylazid und Fumarester gewonnenen Triazolin ähnliches wahrscheinlich machen.

Auf die Analogieverhältnisse bei Diazoessigester[5]) sei auch hier hingewiesen. So spaltet der aus ihm und Fumarester gewonnene Pyrazolintricarbonsäureester bei höheren Temperaturen leicht Stickstoff ab unter Bildung eines Trimethylentricarbonsäureesters (vgl. Triazolin–Äthyleniminring).

---

[1]) Vgl. Anm. 3 S. 97.
[2]) L. Wolff, Ann. Chem. **394**, 68 (1912).
[3]) O. Dimroth, Ber. **43**, 2219 (1910).
[4]) Vgl. Anm. 1 S. 107.
[5]) Vgl. Anm. 1 S. 106.

Beobachtungen von Th. Curtius und W. Klavehn, bei denen eine Anlagerung von Azidresten an Körper mit dreifacher Bindung erfolgt war, sind unveröffentlicht. Aus Acetylendicarbonester und Carbaminazid bildet sich z. B. Diureidoacetylendicarbonsäureester $(NH_2CONH)_2C_2(COOR)_2$.[1])

2. Weit mehr und umfassenderes Beobachtungsmaterial liegt über die Bildung von 1-substituierten 1,2,3-Triazolen aus starren Aziden und kondensationsfähigen Körpern der aliphatischen Kohlenstoffreihe vor.

Um einen Reaktionsverlauf in diesen zweiten Sinne zu veranlassen, sind gelinde Bedingungen, vor allem niedrige Temperatur und verminderter Druck, anzustreben.

Wenn es sich darum handelt, die Azidogruppe gegenüber Körpern in Reaktion zu bringen, die, wie Malonester oder Acetessigester, deren monosubstituierte Derivate, Essigsäureester, Propionsäureester usw., als Enole reagieren, ist ein Kondensationsmittel in erster Linie Natriumäthylat, manchmal auch verdünnte Natronlauge, unbedingt erforderlich. Gleiches gilt für die in der tautomeren Form reagierenden Cyanverbindungen, Benzylcyanid, Cyanessigester. Bei der Bildung des Triazolrings werden störende Gruppen nötigenfalls abgespalten. Der Zusammentritt der beiden Komponenten zum Triazol erfolgt allgemein so, daß die Gruppierungen

$$\underset{5}{\text{—C(OH)}}\text{=}\underset{4}{\text{CR—}} \quad \text{und} \quad \underset{5}{\text{C(:NH)}}\text{=}\underset{4}{\text{CH—}}$$

entsprechend der Zahlenbezeichnung im Ring auftreten.

Bei der Bildung von 1,2,3-Triazolen aus starren Aziden und Verbindungen mit doppelt oder dreifach gebundenem Kohlenstoff, die oft spontan unter beträchtlicher Wärmeentwicklung erfolgt, ist ein Kondensationsmittel nicht nötig.

Schon vor einer Reihe von Jahren hat O. Dimroth[2]) mit dem stabilsten aller starren Azide, dem Phenylazid, die Kondensationen mit Enolen, Cyanverbindungen und Acetylenderivaten durchgeführt. Er zeigte auch, daß sich Stickwasserstoff und

[1]) Privatmitteilung von Herrn Geh.-Rat Curtius.

[2]) O. Dimroth, Ber. 35, 1029, 4041 (1902).

Phenylazid[1]) leicht mit Acetylen zu Triazol bzw. Phenyltriazol kondensieren lassen. Kurze Zeit danach erbrachte L. Wolff[2]) in seinen schönen Untersuchungen den Nachweis, daß auch Äthylenderivate, wenn auch schwerer wie Acetylenderivate, mit Phenylazid ohne jede Stickstoffentwicklung in Reaktion treten. Er verwandte Styrol, Trimethyläthylen und Fumarsäureester und gelangte so zu Derivaten des Dihydrotriazols.

Vor einiger Zeit konnte G. Ehrhart[3]) feststellen, daß auch Benzolsulfonazid und Malonester bei vermindertem Druck — im Gegensatz zur geringen Bildung von Benzolsulfaminomalonester bei normalen Verhältnissen — ohne Stickstoffentwicklung Triazolbildung zeigen. Diese Untersuchungen wurden von Th. Curtius und Mitarbeitern auf Toluolsulfonazid[4]), Benzylsulfonazid[5]), Benzylazid[6]), α-Naphthalinsulfonazid[7]), Acetylsulfanilsäureazid und Sulfanilsäureazid[8]) ausgedehnt, wobei gezeigt wurde, daß eben diese Kondensationen dem von Dimroth bei Phenylazid festgelegten Reaktionsmechanismus folgen, und daß ohne jedes Kondensationsmittel wie Natriumäthylat oder verdünnte Natronlauge überhaupt keine Reaktion eintritt. Eine Kondensation zwischen Toluolsulfonazid und monoalkyliertem Malonester erfolgt überhaupt nicht.

Die Reaktion zwischen Malonester bzw. Natriummalonester und starren Aziden wird durch folgendes Formelschema zum Ausdruck gebracht, wobei R das Radikal $C_6H_5SO_2-$, $CH_3C_6H_4SO_2-$, $C_{10}H_7SO_2-$, $H_2NC_6H_4SO_2-$, $C_6H_5CH_2SO_2-$, BrC_6H_4-, C_6H_5-, $CH_3C_6H_4-$ und $C_6H_5CH_2-$ darstellt:

---

[1]) O. Dimroth, Ber. **43**, 2219 (1910).

[2]) L. Wolff, Ann. Chem. **394**, 68 (1912); **399**, 274, 287 (1913).

[3]) Th. Curtius u. G. Ehrhart, Über die Einwirkung von Benzolsulfonazid auf Malonester, dies. Journ. [2] **105**, 66 (1923).

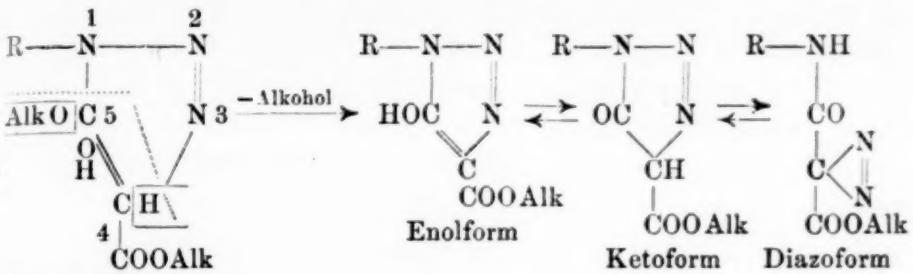
[4]) Th. Curtius u. W. Klavehn, Über die Einwirkung von p-Toluolsulfonazid auf Malonester und alkylierte Malonester, dies. Journ. [2] **112**, 65 (1926).

[5]) Th. Curtius u. B. Jeremias, Über die Einwirkung von Benzylsulfonazid auf Malonester, dies. Journ. [2] **112**, 88 (1926).

[6]) Privatmitteilung von Herrn Geh.-Rat Th. Curtius.

[7]) G. Hasse, Über die Einwirkung von α-Naphthalinsulfonazid auf Malonester. Inaug.-Diss. Heidelberg 1925. Bei Klohe & Silber.

[8]) Th. Curtius u. W. Stoll, Über das Hydrazid und Azid der Acetylsulfanilsäure und der Sulfanilsäure, dies. Journ. [2] **112**, 117 (1925).



Was eine Erörterung der im speziellen Fall der Kondensation mit Malonester zutage tretenden Desmotropieerscheinungen, d. h. des Übergangs der ursprünglich entstehenden Enolform in die Ketoform bzw. den Diazoester anbelangt, so sei ebenso wie in bezug auf Einzelheiten auf die Originalliteratur, insbesondere auf die klassischen Ausführungen O. Dimroths[1]) verwiesen.

Die Kondensation von Phenylazid mit Acetessigester, Propionsäureester usw. verläuft analog. Cyanessigester und Benzylcyanid liefern naturgemäß 5-Amine.

Für die Kondensation von Diazoessigester mit Malonester und substituierten Malonestern gelten, wie Alfred Bertho und Hans Nüssel[2]) zeigten, ähnliche Verhältnisse. Die entstehenden Pyrazole treten jeweils in zwei desmotropen Formen auf. Cyanessigester liefert mit Diazoessigester entsprechend 4-Amino-3,5-pyrazoldicarbonsäureester.[2])

Bei dieser Gelegenheit sei auch die vom Verfasser aufgefundene Triazolsynthese angeführt[3]), die den gleichen Chemismus aufweist und zu 1-Aryl-1,2,3-triazolen und 4-Alkyl-1-aryl-1,2,3-triazolen führt. Danach reagieren Arylazide beim Verkochen in den Alkoholaten aller primären aliphatischen Alkohole in doppelter Hinsicht, und zwar die eine Hälfte als Azidrest, die andere unter Aufrollung der Azidogruppe. Das Ergebnis der Reaktion beweist, daß der Azidrest, indem er sich

---

[1]) O. Dimroth, Ann. Chem. **325**, 1 (1902); **335**, 1 (1904): **338**, 143 (1905); **364**, 183 (1909); **373**, 352; **377**, 127 (1910); **399**, 91 (1913).

[2]) Alfred Bertho u. Hans Nüssel, Ann. Chem. **457**, 278 (1927).

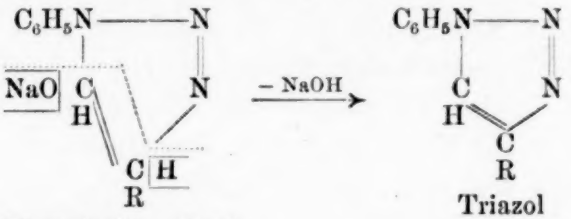
[3]) A. Bertho, Über eine allgemeine Bildungsweise von 4-Alkyl-1-phenyl-1,2,3-triazolen, Ber. **58**, 859 (1925); Alfred Bertho u. Fritz Hölder, Über das Verhalten von Arylaziden in Alkoholatlösungen primärer Alkohole, dies. Journ. [2] **119**, 173 (1928).

zu Anilin hydriert, zunächst ein Alkoholatmolekül dehydriert. Es gilt:

$$\underset{\text{Phenylazid}}{C_6H_5N_3} + \underset{\text{Alkoholat}}{RCH_2CH_2ONa} = \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + RCH_2CONa \text{ bzw. } RCH{=}CHONa$$

Dehydrierungsprodukt bzw. Enol

Weiterhin reagiert die zweite Hälfte des Azids mit dem Dehydrierungsprodukt unter Bildung des Triazols:



Phenylazid + Enol — Triazol

Auch die Untersuchungen über die Anlagerung der Azidogruppe an Doppel- und Dreifachkohlenstoffbindungen haben durch zahlreiche Arbeiten im Heidelberger Institut eine wesentliche Bereicherung erfahren. So wurde Benzylazid[1]) mit Fumarsäureester, Acetylendicarbonsäureester und Acetylen kondensiert. Th. Curtius, insbesondere mit W. Klavehn, sowie W. Raudenbusch zeigten in umfangreichen Untersuchungen außerdem, daß auch Carbaminazid, Azidoameisensäureester, Azidoessigsäureester[2]), α- und β-Azidopropionsäureester[3]) mit Acetylendicarbonsäureester zur Reaktion im Sinne der Triazolbildung gebracht werden können. Jedoch konnte eine Reaktion mit Verbindungen, welche Äthylenbindung enthalten — Triazolinbildung —, abgesehen von den oben erwähnten Fällen mit Phenyl- und Benzylazid, nur noch mit Azidoessigester und Fumarester verwirklicht werden.

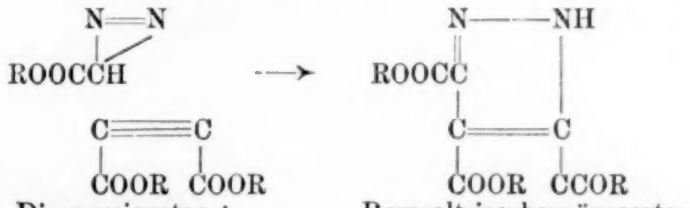
Es ist selbstverständlich, daß für das Zustandekommen des Triazolrings neben der Natur des an der Azidgruppe befestigten Restes der chemische Charakter des zur Einwirkung gebrachten Mediums von Bedeutung ist, abgesehen davon, daß ein leicht zum Zerfall neigendes Azid, wie es im wesentlichen von den halbstarren Aziden dargestellt wird,

[1]) Vgl. Anm. 1 S. 107.
[2]) Unveröffentlicht.
[3]) W. Raudenbusch, Inaug.-Diss. Heidelberg 1925.

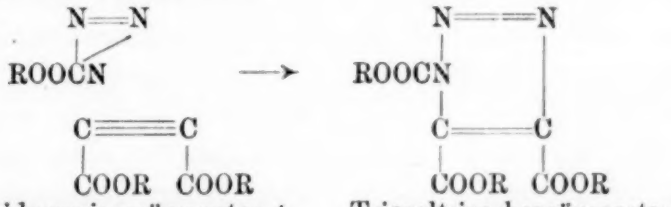
eine Kondensation durch seinen Zerfall beeinträchtigt, wenn nicht überhaupt verhindert. Reagieren doch alkylierte Malonester und Äthylenderivate, z. B. Fumarester, wenn sie überhaupt reagieren, viel schwerer als gewöhnlicher Malonester und Acetylenderivate, die doch fast immer in Reaktion gebracht werden konnten. Mit der Abnahme des „elektronegativen" Charakters der Gruppen $C_6H_5SO_2-$, $CH_3C_6H_4SO_2-$, $C_8H_7SO_2-$, $C_6H_5CH_2SO_2-$, C_6H_5-, $C_6H_5CH_2-$ nimmt andererseits die Neigung zur Kondensation mit Malonester ab, während letzten Endes Azide, die die Gruppen $-CO-$, NH_2CO- enthalten, nur bei solch energischen Bedingungen zur Einwirkung auf Malonester gebracht werden können, daß neben teilweisem Zerfall nur die Wirkungsweise als starrer Rest auftritt. Für eine Kondensation mit Acetylendicarbonsäureester ergibt sich genau die umgekehrte Reihenfolge. Sulfonazide reagieren in diesem Falle überhaupt nicht.

Auf die Analogieverhältnisse bezüglich der Bildung von Pyrazolen und Pyrazolinen[1]) aus aliphatischen Diazoverbindungen und der hier behandelten Bildungsweise von Triazolen und Triazolinen aus Aziden ist schon verschiedentlich hingewiesen worden. O. Dimroth hat schon vor geraumer Zeit diese Parallele gezogen. Einige Schemata sollen dies für die Bildung von Fünfringen erläutern.

I.



Diazoessigester + Acetylendicarbonsäureester — Pyrazoltricarbonsäureester

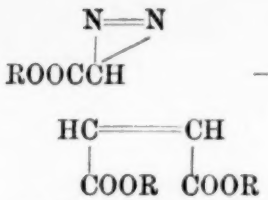


Azidoameisensäureester + Acetylendicarbonsäureester — Triazoltricarbonsäureester[2])

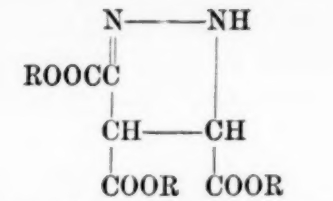
[1]) Vgl. Anm. 1 S. 106.

[2]) Unveröffentlichte Beobachtung von Th. Curtius, W. Klavehn und K. Raschig.

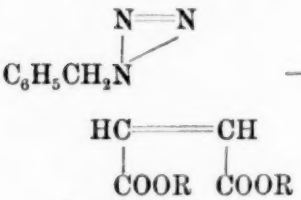
II.



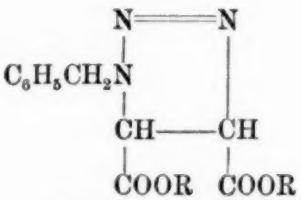
Diazoessigester + Fumarsäureester



Pyrazolintricarbonsäureester

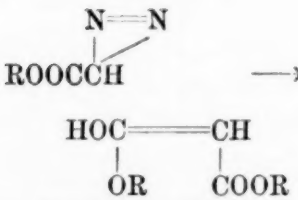


Benzylazid + Fumarsäureester

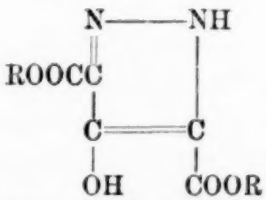


Benzyltriazolin-dicarbonsäureester

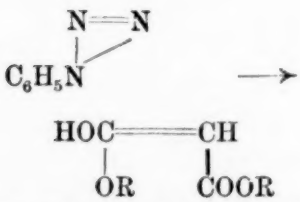
III.



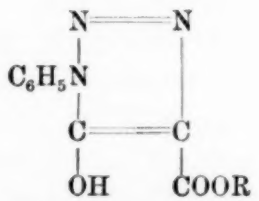
Diazoessigester + Malonester



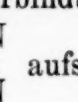
4-Oxy-pyrazol-3,5-dicarbonsäureester



Phenylazid + Malonester



1-Phenyl-5-oxy-triazol-4-carbonsäureester

Die neuere Forschung hat manches in der Chemie der Azide und aliphatischen Diazoverbindungen geklärt oder wenigstens zu deuten versucht. In einwandfreier Weise haben H. Lindemann und H. Thiele[1]) kürzlich nachgewiesen, daß die Sugdenschen Parachorwerte bei einer Reihe untersuchter Azidoverbindungen nur mit der Curtiusschen Ringformel  aufs beste in Einklang stehen, die, in letzter

[1]) H. Lindemann u. H. Thiele, Ber. 61, 1529 (1928).

Zeit größtenteils aufgegeben, damit endgültig sichergestellt ist. Überdies steht die lange bevorzugte Angeli-Thielesche Formulierung der Azidogruppe und ebenso der Diazogruppe in ihrer klassischen Form R—N=N≡N bzw. R—CH=N≡N nicht im Einklang mit der bewährten Oktetttheorie von Lewis und Langmuir, die allerdings unter Modifizierung der Angeli-Thieleschen Auffassung zwei weitere offene Formeln

$$\underset{-\ +}{R{-}N{-}N{\equiv}N}\ (I) \quad \text{und} \quad \underset{+\ -}{R{-}N{=}N{=}N}\ (II)$$

bzw.

$$\underset{-\ +}{R_1R_2C{-}N{\equiv}N}\ (III) \quad \text{und} \quad \underset{+\ -}{R_1R_2C{=}N{=}N}\ (IV)$$

zuläßt, für die die Parachorwerte im Falle der untersuchten Azide aber durchwegs höher als die gefundenen sind. Höchstwahrscheinlich wird eine analoge Untersuchung auch in der Reihe der aliphatischen Diazoverbindungen möglicherweise mit gewissen Einschränkungen die Ringformel sicherstellen.[1]) Die weitgehende Übereinstimmung beider Körperklassen läßt das erwarten. Die elektronentheoretische Formulierung der Diazoverbindungen in der Ringformel schließt aber ohne weiteres optische Aktivität bei aliphatischen Diazokörpern[2]) aus. Eine solche wäre nur bei einer der beiden erwähnten offenen Formulierungen (III) möglich. Es würde sich um dieselbe Elektronenisomerie handeln, wie sie von Philipps und Mitarbeitern bei den Toluolsulfinsäureestern und den Sulfoxyden aufgefunden wurde.[3]) Die Unstimmigkeit, die sich, falls die Parachorwerte der Ringformel entsprechen, durch den allerdings unter den schwierigsten Verhältnissen geführten Nachweis der optischen Aktivität der aliphatischen Diazokörper ergibt, wäre noch zu beseitigen.

Andererseits bestehen bekanntlich berechtigte Gründe, den Azido- und Diazoverbindungen bei ihren Reaktionen eine

[1]) Wir haben uns erst kürzlich und zwar vor dem Bekanntwerden der Arbeit von Lindemann und Thiele auf Grund unserer Erfahrung zur Ringformel bekannt. Dies. Journ. [2] **119**, 174, Anm. 4 (1928).

[2]) P. A. Levene u. L. A. Mikesku, Journ. Biol. Chem. **45**, 593 (1920/21); **52**, 489 (1922; **54**, 101 (1922); **55**, 800 (1923); C. S. Marvel u. W. A Noyes, Am. Soc. **42**, 2259 (1920); H. M. Chiles u. W. A. Noyes, Am. Soc. **44**, 1798 (1922); F. E. Kendall u. W. A. Noyes, Am. Soc. **48**, 2404 (1926).

[3]) Journ. Chem. Soc. London **127**, 2552 (1925); **1927**, 1798.

offene Formel zuzugestehen. Die Verbindungen besitzen, wie es im Falle der Azide mit Sicherheit gezeigt wurde, wohl beide Male die Ringformel, reagieren aber zweifellos in ihren tautomeren Formen. Sprechen die Parachorwerte der aliphatischen Diazoverbindungen zugunsten eines Gleichgewichts von Desmotropen im Sinne von Ring- und Kettenformel, dann wäre auch die erwähnte Unstimmigkeit beseitigt.

Bradley und Robinson[1]) diskutieren neuerdings die Reaktionen der aliphatischen Diazoverbindungen unter Zugrundelegung einer der beiden offenen elektronentheoretischen Formulierungen (IV). Sie benutzen dabei u. a. offenbar die Auffassung von H. Staudinger, nach dem die Reaktionen der Azene (vgl. Anm. 1 S. 93) grundsätzlich von zweierlei Art wären, entweder Reaktionen am endständigen N-Atom (Grignardreagens, Phosphine) oder Reaktionen, in denen sich das erste und dritte Glied der Kette betätigt (Anlagerung an ungesättigte Verbindungen, Reaktion mit Körpern vom Typus HR, mit Halogenen usw.). Es ist ein Vorzug ihrer Auffassung, daß sie schließlich auch Reaktionsweisen zu erklären imstande ist, die nicht in die beiden Staudingerschen Reaktionsschemata eingereiht werden können. Die von H. Staudinger betonte Tatsache, daß nur im zweiten Falle die Natur des Substituenten der Diazogruppe bzw. der Azidogruppe einen ausschlaggebenden Einfluß hat, erhält durch die Ausführungen Bradleys und Robinsons einen tieferen Sinn. Da ihre Annahmen auch auf die reagierende Azidogruppe in einfacher Weise zu übertragen sind, gilt dasselbe für unsere auf S. 113 gepflogenen Ausführungen, die bei der Fülle des untersuchten Materials Regeln bereits erkennen lassen. Es wird notwendig sein, noch zahlreiche Lücken zu füllen, um eindeutige Beziehungen aufzudecken, bevor in die Diskussion des Gegenstandes eingetreten werden kann.

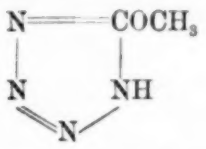
C. Starre Azide und Azokörper

Th. Curtius und Mitarbeiter haben wiederholt versucht, eine Anlagerung von Aziden bzw. Azidresten an die Azogruppe zu erzielen. Th. Curtius und W. Sieber[2]) ließen

[1]) W. Bradley u. R. Robinson, Journ. Chem. Soc. London 1928, 1310.

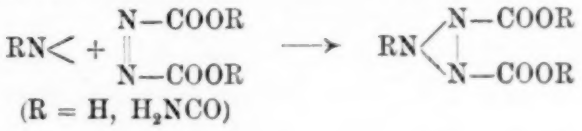
[2]) Unveröffentlicht.

Carbaminazid auf Azodicarbonester einwirken, und R. Stollé mit G. Adam[1]) und gleichzeitig W. Klavehn brachten Stickstoffwasserstoff mit jenem Ester in Reaktion. In diesen beiden Fällen reagiert jedoch die angewandte Azoverbindung in Form von Bruchstücken. Carbaminazid ergab neben eigenen Zersetzungsprodukten u. a. Allophansäureester, $NH_2CONHCOOR$. Stickstoffwasserstoff lieferte in komplizierter Reaktion Methoxy-5-tetrazol



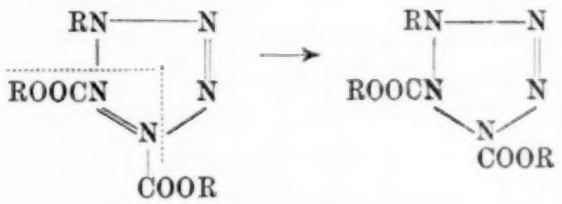
und Iminodicarbonsäureester, $NH(COOR)_2$. In keinem Falle traten neugebildete Stickstoff–Stickstoffbindungen zutage. Eine theoretisch erwägbare Bildung von Triimin- (I) bzw. Pentazolderivaten (II) läßt sich somit nicht verwirklichen.

I.



(R = H, H_2NCO)

II.



Im Gegensatz hierzu führte die Einwirkung von aliphatischen Diazoverbindungen auf Azokörper[2]), wie Azodicarbonester, Azodibenzoyl und Tetrazin, wofür bei der Analogie aliphatischer Diazoverbindungen mit Aziden (vgl. o.) die Gleichungen (I) und (II) in entsprechend abgeänderter Form (RCH< und $RCHN_2$ an Stelle von RN< und RN_3) zu gelten hätten, nach (I) zu Derivaten des hypothetischen Hydrazimethylens, während andererseits die zunächst zweifellos gebildeten Fünfringe, Tetrazolkörper (II), nicht isoliert werden konnten.

Aussichtsreicher war dem Verfasser der Versuch erschienen, Azidmoleküle gegenseitig vermittelst ihrer Azidogruppen alka-

[1]) R. Stollé u. G. Adam, Ber. **57**, 1656 (1924).

[2]) E. Müller, Ber. **47**, 3001—3023 (1914); H. Staudinger und Alice Gaule, Ber. **49**, 1901 (1916).

lisch zu kondensieren und so eventuell ein Analogon zur bekannten Kondensation von Diazoessigester[1]) durch Alkalien zu dessen dimolekularen Derivaten, Abkömmlingen des Tetrazins, zu schaffen. Eine Kondensation gelang tatsächlich, wenn auch nur in untergeordnetem Maße, mit dem nur schwer verseifbaren Phenylazid.[2]) Die eingehende Untersuchung des entstandenen Kondensationsprodukts zeigte jedoch, daß eine Reaktion im beabsichtigten Sinne nicht eingetreten war.

---

[1]) Th. Curtius, A. Darapsky u. E. Müller, Zusammenfassender Bericht, Ber. **41**, 3161 (1908).

[2]) Vgl. Anm. 3 S. 111.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe

Von

Ernst Deussen

4. Abhandlung, bzw. 9. über den gleichen Gegenstand[1])

I. Zur Kenntnis des westindischen Sandelholzöles

(Mitbearbeitet von **A. Awramoff**)

(Eingegangen am 6. August 1928)

Vor längerer Zeit wurde die Zusammensetzung des westindischen Sandelholzöles von H. v. Soden und Rojahn[2]) und vom Verf.[3]) in den Hauptzügen ermittelt. Danach besteht das Öl aus einem Gemische von Sesquiterpenen und Sesquiterpenalkoholen; der Gehalt an Sesquiterpenen beträgt 30—40 %, sie enthalten mindestens zwei isomere Kohlenwasserstoffe, von denen der eine, schwach linksdrehend, bei annähernd 140° unter 26 mm Druck übergeht, die Dichte $0{,}902_{15°}$ hat und 1912 von mir als β-Caryophyllen identifiziert wurde[4]), während der andere Kohlenwasserstoff wesentlich andere physikalische Daten besitzt, nämlich: $Sdp._{26} = 153—154°$, $d_{15°} = 0{,}9247$, $\alpha = +50°$, $n_D = 1{,}5108$, MR. = 66,07, ber. f. $C_{15}H_{24}$ = 66,15. Dieser letztere Kohlenwasserstoff gab, in der bekannten Weise mit HCl-Gas behandelt, das bei 117—118° schmelzende l-Cadinendihydrochlorid, aus dem durch Abspalten von HCl das l-Cadinen entsteht. Wir erhalten also aus dem d-Cadinen des westindischen Sandelholzöles nur linksdrehende Derivate.

[1]) Ann. Chem. **356**, 1 (1907); **359**, 245 (1908); **369**, 41 (1909); **374**, 105 (1910); **388**, 136 (1912); dies. Journ. [2] **90**, 318 (1914); **114**, 63 (1926); **117**, 273 (1927).

[2]) Pharm. Ztg. **45**, 229 und 878 (1900).

[3]) Arch. d. Pharm. **238**, 149 (1900) und **240**, 288 (1902).

[4]) Ann. Chem. **388**, 144 (1912).

Den Hauptbestandteil des Öles machen die Sesquiterpenalkohole aus, die H. v. Soden zusammen mit Rojahn durch häufige fraktionierte Destillation in zwei Anteile zerlegen konnte, von denen der höher siedende an Menge überwiegt und folgende Daten besitzt: $Sdp._{760} = 299^0$, $d_{15^0} = 0{,}987$, $\alpha = +36^0$; die Zusammensetzung wurde zu $C_{15}H_{25}OH$ ermittelt. Mit wasserentziehenden Mitteln, wie Mineralsäuren usw., ging dieser Alkohol in ein Sesquiterpen über. Die Verbindung $C_{15}H_{25}OH$ wurde Amyrol genannt. Was den zweiten, niedriger siedenden Alkohol anlangt, so scheint er nach H. v. Soden und Rojahn optisch inaktiv zu sein und die Zusammensetzung $C_{15}H_{23}OH$ zu haben. Nähere Angaben über die physikalischen Daten wurden nicht gemacht, da er in reiner Form noch nicht erhalten werden konnte. Die Fraktion, die diesen Alkohol enthielt, drehte nur noch schwach rechts, spaltete mit sauren Agentien leicht Wasser ab und lieferte hierbei einen mit l-Cadinen vermutlich identischen Kohlenwasserstoff. Mit Essigsäureanhydrid trat nur eine unvollkommene Veresterung ein. Die Sesquiterpenalkohole des westindischen Sandelholzöles sind nach Ansicht H. v. Sodens und Rojahns entweder sekundärer oder tertiärer Natur. Aus den alkoholischen Verseifungslaugen des Öles gelang es den beiden Forschern, in prozentual geringen Mengen eine bei 117° schmelzende farblose Substanz, Amyrolin genannt, von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_3$ abzuscheiden. Die bemerkenswerteste Eigenschaft dieser Verbindung ist wohl die, daß sie sich in heißem Alkohol mit schwach blauer Fluorescenz löst.

Nach dem vorliegenden Untersuchungsmateriale schien es von Interesse zu prüfen, inwieweit das in dem westindischen Sandelholzöle enthaltene d-Cadinen in seinem chemischen Verhalten mit dem so vielfach untersuchten l-Cadinen übereinstimmt. Ein erheblich größeres Interesse beanspruchten die alkoholischen Bestandteile des Öles, insbesondere das Amyrol, das in überwiegender Menge darin enthalten ist. Zwei Fragen waren nach Möglichkeit zu klären: 1. steht das Amyrol in genetischen Beziehungen zum Cadinentypus und 2. ist das Amyrol zu den Cadinolen von der Konstitution, wie sie Ruzicka für diese Alkohole aufgestellt hat, zu rechnen?

Versuchsteil

Für die folgenden Versuche standen uns zur Verfügung ein Posten westindisches Sandelholzöl von der Firma Heine & Cie.-Leipzig ($d_{20^0} = 0{,}958$, $\alpha = +26{,}36^0$) und ein größeres Quantum Amyrolfraktion ($Sdp._{4-5}$ 140—150°, $d_{20^0} = 0{,}9646$, $\alpha = +25{,}06^0$) von der Firma Schimmel & Cie.-Miltitz; meinen verbindlichsten Dank für die Überlassung des Materials!

A. Über das d-Cadinen

Die sesquiterpenhaltigen Anteile des nach H. v. Soden verseiften westindischen Sandelholzöles wurden einer nochmaligen fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Um beigemengtes Amyrol zu entfernen, genügt nicht die Destillation über metallisches Natrium, da der Alkohol wie scheint unter diesen Bedingungen nicht angegriffen wird, sondern man muß metallisches Kalium anwenden. Wir erhielten schließlich folgende zwei Fraktionen:

1. $Sdp._{10,5}$ 131—133,5°, $d_{19,5} = 0{,}9161$, $\alpha = +31{,}6^0$, $n_{D_{19,5}^0} = 1{,}50794$, MR. = 66,60, ber. f. $C_{15}H_{24}\overline{|}^2 = 66{,}15$.
2. $Sdp._{13}$ 138—140°, $d_{16,5} = 0{,}9260$, $\alpha = +38{,}72^0$, $n_{D_{16,5}^0} = 1{,}50934$, MR. = 65,82, ber. f. $C_{15}H_{24}\overline{|}^2 = 66{,}15$.

Um diese d-cadinenhaltigen Fraktionen noch weiter zu reinigen, hätte es einer weit größeren Menge Ausgangsmaterials und einer 20maligen Fraktionierung bedurft. 1912[1]) gelangte ich auf diese Weise zu einem d-Cadinen mit einem $\alpha = +50^0$, das die Mol.-Refraktion von 66,07 zeigte. Die folgenden Versuche wurden mit den beiden angegebenen Cadinenfraktionen angestellt.

Dehydrierung mit Schwefel

10 g d-Cadinen wurden nach der Vorschrift von Ruzicka mit 5 g Schwefel behandelt und in der übliche Weise weiter verarbeitet. Wir erhielten ein bei $159—163^0_{15}$ übergehendes farbloses Ö, dessen Elementaranalyse auf $C_{15}H_{18}$ stimmende Werte lieferte: gef. 90,45% C und 9,25% H, ber. f. $C_{15}H_{18}$ 90,90% C und 9,09% H. Die physikalischen Daten waren: $d_{19^0} = 0{,}9790$, $\alpha = 0^0$, $n_{D_{19^0}} = 1{,}5851$, MR. = 67,60, ber. f.

[1]) Arch. d. Pharm. **240**, 291 (1902).

$C_{15}H_{18}|^{=5} = 67{,}73$. Zur weiteren Identifizierung dieses Kohlenwasserstoffs wurden das Pikrat und das Styphnat dargestellt: Schmp. des Pikrats 114,5° (Cadalinpikrat: 115°) und Schmp. des Styphnats 138° (Cadalinstyphnat: 138°). Es handelt sich demnach um das von Ruzicka beschriebene Cadalinpikrat bzw. -styphnat. Elementaranalysen bestätigen den Befund.

Katalytische Hydrierung mit Platinschwarz

4,410 g d-Cadinen, gelöst in 20 ccm 96 prozent. Alkohol, wurden mit gereinigtem Wasserstoff und 0,75 g Pt-Katalysator [nach Willstätter-Fokin hergestellt[1]] in einer Paalschen Schüttelente behandelt. Für die Aufnahme von 4 Atomen H berechnen sich 889,93 ccm (auf 0° und 760 mm reduziert); aufgenommen wurden 884,67 ccm H (auf 0° und 760 mm red.). Nach Abdunsten des Lösungsmittels wurde das Hydrierungsprodukt im Vakuum destilliert: $Sdp._{14}$ 135—137°.

0,1768 g gaben 0,5622 g CO_2 und 0,2106 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{28}$:		Gefunden:
C	86,53	86,72 %
H	13,46	13,33 „

$d_{16,2°} = 0{,}88736$, $\alpha = -10{,}07°$, $n_{D_{16,2}} = 1{,}48157$, MR. = 66,78, ber. f. $C_{15}H_{28} = 67{,}06$.

Vor längerer Zeit haben Semmler und Jonas[2]) Tetrahydrocadinene beschrieben, die aus verschiedenen Ausgangsmaterialien und auf verschiedene Weise gewonnen wurden. In der folgenden Tabelle sind die wichtigeren Daten zusammengestellt.

Tetrahydrocadinen (Darstellung)	$Sdp._{10}$	d	α	n_D	MR. gef.	MR. ber.
1. Mit H + Pt hydriertes l-Cadinen (aus l-Cad.dihydrochl. nach Abspaltung von HCl)	125—128°	$0{,}8838_{20,5°}$	−20°	$1{,}48045_{20,5°}$	66,92	66,94

[1]) Ber. **45**, 1472 (1912); **54**, 122 (1921).

[2]) Ber. **47**, 2075 (1914).

Tetrahydrocadinen (Darstellung)	$Sdp._{10}$	d	α	n_D	MR. gef.	MR. ber.
2. Mit H + Pt hydriertes l-Cadinen (aus Cadinol durch Abspalt. von H_2O)	125—128°	$0{,}8846_{18{,}5°}$	−15°	$1{,}48221_{18{,}5°}$	67,06	66,94
3. Aus l-Cadin.-dihydrochl. mit Na + Alkohol	125—128°	$0{,}8827_{21{,}5°}$	−52°	$1{,}48094_{21{,}5°}$	67,04	66,94

Das von uns dargestellte Tetrahydrocadinen zeigt in seinen Eigenschaften gute Übereinstimmung mit den von Semmler und Jonas unter 1, 2 und 3 genannten Hydrierungsprodukten; das einzige Bemerkenswerte ist, daß das durch Einwirkung von Na + Alkohol auf l-Cadinendihydrochlorid gewonnene Tetrahydrocadinen die hohe Drehung von $\alpha = -52°$ besitzt.

B. Über das Amyrol

Die von Schimmel & Cie. zur Verfügung gestellte Amyrolfraktion war von der Firma durch Verseifung von Amyrolin usw. befreit worden und wurde von uns durch Vakuumdestillation in vier Anteile zerlegt; unter Weglassung der niedrigst siedenden Fraktion wurden die übrigen zusammen nochmals destilliert.

Fraktion	$Sdp._{15}$	$d_{22°}$	α	Menge
1.	159—160°	0,962	+26,30°	8 g
2.	160°	0,963	+22,96°	59,5 g
3.	160°	0,972	+26,97°	78,7 g
4.	160—162°	0,969	+28,00°	15,2 g
5.	162—164°	0,971	+31,72°	5,5 g
6.	164—167°	0,968	+29,12°	5 g

Die α-Werte zeigen, wie aus der Tabelle ersichtlich, einen unregelmäßigen Verlauf. Wenn man berücksichtigt, daß das Amyrolgemisch nach den Untersuchungen von H. v. Soden und Rojahn in großen Mengen den rechtsdrehenden Alkohol $C_{15}H_{25}OH$ enthält und in geringen Mengen den niedrig siedenden Alkohol, dem diese Forscher die Zusammensetzung $C_{15}H_{23}OH$ und optische Inaktivität zuschreiben, wenn man ferner bedenkt, daß in der Schimmelschen Amyrolfraktion

mindestens drei Bestandteile in verschiedenem Mengenverhältnisse und von verschiedenem Drehungsvermögen enthalten sein müssen: 1. geringe Mengen des stark nach rechts drehenden Cadinens, 2. der an Menge zurücktretende, vermutlich inaktive Begleiter des Amyrols und 3. der Hauptbestandteil Amyrol ($d = 0{,}987_{15°}$, $\alpha = +36°$ nach H. v. Soden und Rojahn), so ist klar, daß eine 2—3 mal durchgeführte Fraktionierung eines solchen Gemisches und eine schließliche Zerlegung in 6 Fraktionen keinen genügenden Einblick in die Zusammensetzung der Sesquiterpenverbindungen gibt (vgl. hierzu die weiter unten angeführten Arbeiten von Ruzicka-Huyzer, Chapman und Henderson!). Einen Einblick bekommen wir durch die C- und H-Bestimmung, die mit den obigen 6 Fraktionen ausgeführt wurde.

Fraktion	1.	0,0986 g	gaben	0,31010 g	CO_2	und	0,1025 g	H_2O.
„	2.	0,0830 g	„	0,2528 g	CO_2	„	0,0872 g	H_2O.
„	3.	0,0958 g	„	0,2876 g	CO_2	„	0,0994 g	H_2O.
„	4.	0,1266 g	„	0,3804 g	CO_2	„	0,1315 g	H_2O.
„	5.	0,0976 g	„	0,2929 g	CO_2	„	0,1016 g	H_2O.
„	6.	0,0782 g	„	0,2346 g	CO_2	„	0,0816 g	H_2O.

Berechnet für

	$C_{15}H_{26}O$:	$C_{15}H_{24}O$:	$C_{15}H_{24}$:
C	81,08	81,81	88,25 %
H	11,71	10,90	11,76 „

Gefunden:

Fraktion:	1	2	3	4	5	6
C	83,25	83,07	81,87	81,90	81,85	81,80 %
H	11,64	11,75	11,61	11,62	11,65	11,68 „

Wie oben erwähnt, besteht das Amyrolgemisch nach H. v. Soden und Rojahn zum größeren Teile aus dem Alkohol $C_{15}H_{25}OH$ und zum kleineren Teile aus einem Alkohol, dessen Zusammensetzung zu $C_{15}H_{23}OH$ angenommen wurde. Die C-Werte der 1. und 2. Fraktion weisen auf eine geringe Beimengung eines Sesquiterperpens, und zwar des Cadinens hin. Auffällig ist, daß die C-Werte der 3. Fraktion bis zur letzten, der 6., mehr für die Anwesenheit eines Alkohols $C_{15}H_{23}OH$ mit einem C-Gehalt von 81,81% sprechen. Dem widersprechen aber die für H gefundenen Zahlen, die im Durchschnitt 11,64% betragen, während sich für $C_{15}H_{23}OH$ 10,90% und für $C_{15}H_{25}OH$ 11,71% berechnen. Es ist dies wohl so zu erklären, daß die

beiden ziemlich dickflüssigen Alkohole, deren Siedepunkte nicht allzusehr voneinander verschieden sind, sich durch eine dreimalige Fraktionierung nur unvollkommen trennen lassen.

Mit der 3. Fraktion ($\alpha = +26{,}97^0$) der obigen Tabelle wurden die im folgenden beschriebenen Versuche angestellt.

Dehydrierung mit Schwefel

10 g der 3. Amyrolfraktion wurden mit 5 g Schwefel sechs Stunden in der Weise erhitzt, daß die Temperatur von 200° an bis 265° allmählich gesteigert wurde. Bei 105° setzte schon eine ziemlich heftige Reaktion ein. Das Aufspritzen des Reaktionsgemisches war noch nach 6 stündiger Erhitzung zu bemerken. Die dunkelgefärbte Masse wurde im Vakuum destilliert, wobei ein grünlichblaues Öl überging. Nach zweimaliger Rektifizierung über Natrium wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten. $Sdp._{15}$ 159,5—164°.

0,1328 g gaben 0,4412 g CO_2 und 0,1089 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{18}$:		Gefunden:
C	90,90	90,62 %
H	9,09	9,18 „

Die physikalischen Daten des Dehydrierungsproduktes waren: $d_{19^0} = 0{,}9781$, $\alpha = 0^0$, $n_{D_{19^0}} = 1{,}5850$, MR. = 67,85, ber. f. $C_{15}H_{18}$ $= 67{,}73$. Durch Darstellung des Pikrats wurde die Identität mit Cadalinpikrat sichergestellt. Die C- und H-Bestimmung des Pikrats lieferte folgende Werte:

0,1746 g gaben 0,3766 g CO_2 und 0,0787 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{21}O_7N_3$:		Gefunden:
C	59,02	58,82 %
H	4,92	5,05 „

Demnach war durch die Einwirkung von Schwefel auf Amyrol Cadalin entstanden.

Einwirkung von Salzsäuregas

Die ätherische Lösung von einigen Grammen der 3. Amyrolfraktion wurde in der Kälte mit trockenem Salzsäuregas behandelt. Die Aufarbeitung des Anlagerungsproduktes geschah in der üblichen Weise. Durch dessen Umkrystallisieren aus Essigester wurden weiße Nadeln vom Schmp. 117° erhalten,

die mit l-Cadinendihydrochlorid keine Schmelzpunktserniedrigung gaben; auch die Cl-Analyse zeigte, daß es sich um eine Verbindung $C_{15}H_{24}, 2HCl$ handelte. Die Einwirkung von Salzsäuregas auf Amyrol ist so zu formulieren:

$$C_{15}H_{25}OH + 2HCl = C_{15}H_{24}, 2HCl + H_2O.$$

Esterifizierungsversuche

Da die Versuche so gut wie negativ verlaufen sind, genügt eine kurze Schilderung.

Bemerkenswert ist, daß metallisches Natrium in Pulverform auf Amyrol, in trockenem Xylol gelöst, nicht einwirkt, dagegen Kalium. Das entstandene Amyrolkalium wurde aus der Xylollösung durch absoluten Äther gefällt, die Fällung mit Äther ausgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Kaliumamyrolat stellt ein gelbes, mikrokrystallinisches Pulver dar, das bei Abschluß von Feuchtigkeit lange haltbar ist. Durch Umkrystallisieren läßt es sich nicht reinigen.

0,0680 g gaben 0,0642 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{15}H_{25}OK$:	$C_{15}H_{23}OK$:	Gefunden:
K 17,61	17,77	21,18 %

Beim Erhitzen dieses Kaliumamyrolats (0,3 g) mit Jodmethyl (0,5 g) in wasserfreiem Xylol auf 100° trat Umsetzung ein; Jodkalium schied sich aus. Mit größeren Mengen konnte dieser Versuch leider nicht durchgeführt werden.

Wurde Amyrol bei Abschluß von Feuchtigkeit mit Carbanil zusammengebracht, so bildete sich nach kurzer Zeit schon Diphenylharnstoff. Es hatte sich demnach 1 Mol. H_2O aus dem Amyrol ausgeschieden.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amyrol wurde in der Einhornschen Modifikation durchgeführt. 2 g Amyrol wurden in 10 g trockenem Pyridin gelöst und bei 0° mit 2 g Benzoylchlorid, das mit Chloroform verdünnt war, tropfenweise versetzt. Unter Rotfärbung der Flüssigkeit setzte eine krystallinische Ausscheidung ein. Nach 24stündigem Stehen der Mischung bei Zimmertemperatur wurde vorsichtig verdünnte Schwefelsäure zugesetzt; der krystallinische Niederschlag verschwand, dafür schied sich ein bräunliches Öl aus, das mit Äther aufgenommen wurde. Die getrocknete Ätherlösung

wurde vom Äther befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei ein dünnflüssiges Öl nebst farblosen Krystallnädelchen überging. Die Krystalle erwiesen sich als reine Benzoesäure. Der flüssige Anteil hatte den $Sdp._{12}$ 130—132° und bestand nach der Elementaranalyse aus einem Sesquiterpen (gef. 88,05% C und 11,90% H, ber. f. $C_{15}H_{24}$ 88,16% C und 11,84% H).

Aus dem Amyrol hatte sich unter Wasserabspaltung ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ gebildet.

Bei der Umsetzung des Amyrols mit Benzoylchlorid nach der Vorschrift von Ruzicka-Stoll ließen sich geringe Mengen eines Benzoesäureesters nachweisen.

Zu einer Lösung von 20 g Amyrol in 20 g wasserfreiem Xylol wurden 2,5 g gepulvertes Natrium gegeben. Sichtbare Wasserstoffentwicklung trat nicht ein. Die Mischung wurde auf 80° und schließlich auf etwa 155° erhitzt. Darauf wurden der auf 0° abgekühlten Mischung 5 g Benzylchlorid zugegeben. Nach einiger Zeit wurde das Ganze 2 Stdn. auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten mit Sodalösung und dann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion durchgeschüttelt. Nach der üblichen Reinigung des Umsetzungsproduktes wurde es im Vakuum destilliert.

Fraktion	Siedetemp. bei 6 mm
1.	112—120°, hellgrünes Öl, mit Krystallen durchsetzt
2.	120—140°, dunkelgrünes Öl
3.	140—200°

0,1258 g der 2. Fraktion gaben 0,4028 g CO_2 und 0,1306 g H_2O.
0,0798 g „ 3. „ „ 0,2274 g CO_2 „ 0,0524 g H_2O.

	Berechnet für				Gefunden:	
	$C_{15}H_{25}OH$	$C_{15}H_{24}$	$C_{15}H_{25}COOC_6H_5$	C_6H_5CCH	2. Fr.	3. Fr.
C	81,08	88,16	80,98	68,85	85,34	77,72 %
H	11,71	11,84	9,20	4,91	11,62	7,35 „

Die Analysenwerte der 2. Fraktion lassen auf ein Gemisch von einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ mit Amyrol schließen, die der 3. Fraktion auf ein Gemisch von Amyrolbenzoat mit Benzoesäure. Für die Bildung eines Benzoats spricht folgender Versuch. Zu 0,5292 g der 3. Fraktion wurden 5,29 ccm alkoholische n/1-KOH gegeben, die Mischung wurde $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten hatte

sich das Reaktionsgemisch in einen Krystallbrei verwandelt. Beim Zurücktitrieren mit n/1-HCl wurde ein Verbrauch von 2,68 ccm n/1-KOH = 0,1539 g KOH ermittelt. 0,5292 g Benzoesäure erfordern 0,2434 g KOH, Amyrolbenzoat 0,09107 g KOH; gefunden wurden 0,1539 g KOH. Daraus darf man schließen, daß in der 3. Fraktion ein Gemisch von Amyrolbenzoat mit freier Benzoesäure vorlag.

Versuche, Amyrol mit m-Nitrobenzoylchlorid zu verestern, mißlangen; es bildete sich m-Nitrobenzoesäure (Schmp. 140,5°). Wider Erwarten versagte auch die Wienhaussche Methode[1]), Amyrol mit trockener Chromsäure und trockenem Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther in Umsetzung zu bringen. Trotz verschiedenster Variierung der Versuchsanordnung war es uns nicht möglich, eine Esterbildung festzustellen, auch nicht bei Anwendung von reinstem α-Amyrol mit $\alpha = +56{,}03°$ (vgl. später!). Das gleiche Verhalten zeigt auch der α-Isocaryophyllenalkohol (Schmp. 116—117°), wie ich in Gemeinschaft mit Herrn Schwechten feststellen konnte.[2])

Wurde Amyrol nach dem Vorgange von Semmler mit Zinkstaub in der Bombe bei Temperaturen von 100° bis etwa 160° ansteigend erhitzt, so war kaum eine Einwirkung zu erkennen. Erhöhten wir die Temperatur allmählich auf 220°, so trat Wasserabspaltung ein. Nach der üblichen Aufarbeitung des Bombeninhaltes wurde das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert.

1. Fraktion: 136—139°$_{15}$ Vorlauf
2. „ : 139—141°$_{15}$ Hauptmenge

0,1026 g der 2. Fraktion gaben 0,3310 g CO_2 und 0,1106 g H_2O.

Berechnet für	$C_{15}H_{24}$	$C_{15}H_{26}$	Gefunden:
C	88,16	87,37	87,98 %
H	11,84	12,62	12,06 „

Wurde in die ätherische Lösung dieses Kohlenwasserstoffs in der bekannten Weise Salzsäuregas eingeleitet, so erhielten wir Krystalle vom Schmp. 117°, die mit l-Cadinendihydrochlorid identisch waren. Aus Amyrol hatte sich also durch Einwirkung von Zinkstaub unter Wasserabspaltung Cadinen gebildet.

---

[1]) Ber. **47**, 322 (1914); **56**, 1648 (1923).
[2]) Dies. Journ. [2] **114**, 121 (1926).

Ganz ähnlich verhielt sich Amyrol gegen 85% Ameisensäure.

5 g Amyrol wurden mit 10 g dieser Säure $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht; das Reaktionsgemisch wurde mit Wasserdampf behandelt und das Destillat ausgeäthert. Nach Waschen der ätherischen Lösung mit Sodalösung, darauf mit Wasser und nach Trocknen mit Natr. sulf. sicc. wurde der Äther verdampft und der hellbräunliche, ölige Rückstand im Vakuum bei 31 mm Druck destilliert:

1. Fraktion: 157—160° Hauptmenge
2. „ : 160—162°
3. „ : 162—164°

Die 1. Fraktion hatte $d_{15°} = 0{,}9192$ und $\alpha = -21{,}16°$. Die Elementaranalyse ergab 88,32% C und 11,90% H (ber. f. $C_{15}H_{24}$ 88,16% C und 11,84% H). Bei der Einwirkung von 85% Ameisensäure auf Amyrol hatte sich also Wasser abgespalten und ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ war entstanden.

Im Anschlusse an diese Versuchsreihe mag noch erwähnt werden, daß Amyrol durch Natrium und Amylalkohol bei einer Temperatur, die bis auf 160° gesteigert wurde, unangegriffen blieb, was durch Elementaranalyse kontrolliert wurde.

Trennung des Amyrols in α- und β-Amyrol

α-Amyrol. 30 g Amyrol (Sdp.$_{15}$ 160°, $d_{22°} = 0{,}972$, $\alpha = +26{,}97°$; 3. Frakt. der Tab. auf S. 123) wurden in 100 g durch Permanganat gereinigtem Aceton gelöst; es wurde dann so viel Wasser dazugegeben, bis eine Trübung entstand, die durch wenig Aceton wieder beseitigt wurde. Unter Kühlung mit Eis wurde portionsweise die für $3^1/_2$ Atome Sauerstoff berechnete Menge Kaliumpermanganat, feingepulvert, zugefügt, was ungefähr 15 Stunden in Anspruch nahm. Das Reaktionsgemisch wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat unter Zusatz von Kochsalz mit Äther ausgeschüttelt, der Äther getrocknet und dann verdampft. Der zähflüssige Rückstand ging nach zweimaliger Destillation bei 137—138°$_5$ über: $d_{17,5°} = 0{,}9814$, $\alpha = +56{,}03°$, $n_{D_{17,8°}} = 1{,}51147$, MR. = 67,82, ber. f. $C_{15}H_{25}OH$ = 68,13. H. v. Soden fand für das höher siedende Amyrol: $d_{15°} = 0{,}987$ und $\alpha = +36°$. Die Werte für d sind nur wenig voneinander verschieden; dagegen ist die

optische Drehung unseres Präparates erheblich höher als die des v. Sodenschen. Den höher siedenden Anteil des Amyrolgemisches wollen wir α-Amyrol nennen.

Hydrierung des α-Amyrols. Da Vorversuche mit Amyrol ergeben hatten, daß die Wasserstoffaufnahme bei Anwendung mit Platinschwarz ziemlich langsam vor sich geht, wurde das nach Paal auf Calciumcarbonat niedergeschlagene Palladium als Katalysator benutzt. Die H-Aufnahme ging zwar auch hier recht langsam von statten, sie ließ sich aber durch mehrmalige Zugabe von frischem Katalysator zu Ende führen.

4,1468 g α-Amyrol ($\alpha = +56{,}03^0$) wurden in alkoholischer Lösung mit gereinigtem Wasserstoff und 6,75 g 0,5 prozent. Pd-Katalysator, die in sechs Portionen zugegeben wurden, in der Paalschen Schüttelente hydriert. Aufgenommen wurden 417,56 ccm Wasserstoff (auf 0°, 760 mm und Trockenheit ber.) nach 39 stündiger Schüttelzeit. Es berechnen sich für 4,1468 g α-Amyrol bei Aufnahme von 2 Atomen H unter den gleichen Bedingungen 418,41 ccm H.

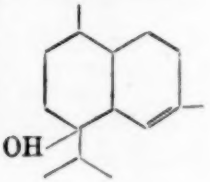
Das Hydrierungsprodukt wurde nach Abdunsten des Alkohols im Vakuum destilliert: $Sdp._6$ 134—136°.

0,1546 g gaben 0,4548 g CO_2 und 0,1724 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{27}OH$:		Gefunden:
C	80,35	80,24 %
H	12,50	12,48 „

Es lag demnach ein α-Dihydroamyrol vor; seine physikalischen Daten waren: $d_{19^0} = 0{,}9659$, $\alpha = +1{,}96^0$, $n_{D_{19^0}} = 1{,}50068$, MR. = 68,29, ber. f. $C_{15}H_{27}OH = 68{,}59$. Die Daten für α-Amyrol seien hier noch einmal angeführt: $Sdp._5$ 137—138°, $d_{17{,}5^0} = 0{,}9814$, $\alpha = +56{,}03^0$, $n_{D_{17{,}5^0}} = 1{,}51147$. Danach liegt der Siedepunkt des α-Diamyrols etwas niedriger als der des α-Amyrols, ferner sind die entsprechenden Werte von d, α und n_D gesunken, die optische Drehung sogar recht erheblich.

Durch die Darstellung des α-Dihydroamyrols ist einwandsfrei nachgewiesen, daß das α-Amyrol eine Doppelbindung besitzt in Übereinstimmung mit den von Ruzicka für die Cadinole aufgestellten Konstitutionsformeln, die für α-Cadinol z. B. ist:



β-Amyrol. 30 g Amyrol, das aus zwei Amyrolfraktionen stammte (Sdp.$_{11}$ 155,5—157°, $\alpha = +15{,}4°$ und Sdp.$_{14}$ 160—162°, $\alpha = +19{,}55°$), wurden in wäßrigem Aceton gelöst. Im Laufe von 15 Stunden wurden 2,7 g gepulvertes Kaliumpermanganat unter Eiskühlung zugegeben. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in der oben bei *α*-Amyrol angegebenen Weise; es wurde zweimal im Vakuum fraktioniert destilliert:

	Siedetemp.$_{10}$	α	Menge
Vorlauf			
1. Fraktion	149,5—150,5°	+ 9,7°	4,6 g
2. „	151—152°	+10,7°	3,5 g
Nachlauf und Kolbenrückstand			gering

0,1970 g der 1. Fraktion gaben 0,5892 g CO_2 und 0,2018 g H_2O.

Berechnet für	$C_{15}H_{23}OH$:	$C_{15}H_{25}OH$:	Gefunden:
C	81,81	81,08	81,57 %
H	10,90	11,71	11,47 „

Es lag demnach ein mit etwas *α*-Amyrol verunreinigter *β*-Amyrol, $C_{15}H_{23}OH$, vor. Die physikalischen Daten dieses *β*-Amyrols waren: $d_{15\,2°} = 0{,}9463$, $\alpha = +9{,}7°$, $n_{D_{15,2°}} = 1{,}50158$, MR. = 68,56, ber. f. $C_{15}H_{23}OH\rceil^{=2} = 67{,}66$.

Anhang. Nach Beendigung des experimentellen Teiles vorstehender Untersuchungen, deren Veröffentlichung sich aus äußeren Gründen verzögert hat, erschien in einer wenig zugänglichen Zeitschrift eine Arbeit von Ruzicka und Huyzer[1]), die sich mit den alkoholischen Bestandteilen des westindischen Sandelholzöles befaßt. Ruzicka und Huyzer zerlegten den von Sesquiterpenen befreiten Nachlauf, der von Schimmel & Cie. geliefert war, in drei annähernd gleich große Fraktionen:

1. Fraktion

Sdp.$_7$ 152—158°, $d\frac{17°}{4°} = 0{,}983$, $n_{D_{17°}} = 1{,}5097$, MR. = 67,57, ber. f. $C_{15}H_{26}O\rceil^{=1} = 68{,}12$.

Analysen:

Berechnet für $C_{15}H_{26}O$:		Gefunden (Mittelwerte):
C	81,08	80,65 %
H	11,71	11,61 „

2. Fraktion

Sdp.$_7$ 158—165°. Daten wie bei der 1. Fraktion.

[1]) Rec. trav. chim. de Pays-Bas **1928**, S. 378. Die Einsicht in die Originalabhandlung verdanke ich dem Entgegenkommen von Herrn Prof. Wienhaus.

3. Fraktion

Sdp.$_{7}$ 165—175°, $d\frac{16°}{4°} = 0{,}986$, $n_{D_{16°}} = 1{,}5070$, MR. = 67,07.

Analysen:

Berechnet für $C_{15}H_{26}O$:		Gefunden (Mittelwerte):
C	81,08	80,32 %
H	11,71	11,59 „

Auf Grund vorstehender Untersuchungen kommen Ruzicka und Huyzer zu folgendem Ergebnisse: „Es liegt also ein nicht ganz reines Gemisch von Sesquiterpenalkoholen vor, denen in der Hauptsache die Formel $C_{15}H_{26}O$ zukommt. Diese Formel wird auch bestätigt durch die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$ des aus den Alkoholen durch Abspaltung hergestellten Sesquiterpens. Der Mol.-Refraktion nach handelt es sich, mindestens zum größten Teile, um bicyclische Alkohole.... Beim Erhitzen der 2. Fraktion mit Phtalsäureanhydrid auf 100° und dann auf 120—130° werden nur Spuren Phtalestersäure gebildet, deren weitere Untersuchung wegen der zu geringen Menge nicht möglich war....“ Sie führten die Wasserabspaltung bei der 2. Fraktion mittels Phthalsäureanhydrids bei 160° durch und identifizierten das erhaltene Sesquiterpen durch Darstellung von l-Cadinenhydrochlorid als Cadinen. Sie folgern daraus, daß unter den Sesquiterpenalkoholen des westindischen Sandelholzöles ein Cadinol oder vielleicht ein Gemisch verschiedener Cadinole vorherrscht.

Der Alkohol $C_{15}H_{25}OH$, den Ruzicka und Huyzer aus dem Nachlaufe des westindischen Sandelholzöls fraktioniert haben, ist nach ihren Angaben über Siedepunkt, Molekularrefraktion, C- und H-Gehalt in wenig reiner Form erhalten worden; dies kommt besonders bei der C- und H-Bestimmung der 3. Fraktion zum Ausdrucke, die als höchstsiedende — nach den Untersuchungen von H. v. Soden und Rojahn — den Alkohol $C_{15}H_{25}OH$ in etwas reinerer Form enthalten mußte. Der von den letztgenannten Forschern herausgearbeitete Alkohol $C_{15}H_{25}OH$ ist ganz wesentlich reiner als der von Ruzicka und Huyzer beschriebene. Das, was Ruzicka und Huyzer neues bringen, ist die Molekularrefraktion des wenig reinen Alkohols $C_{15}H_{25}OH$ und seine Überführung in das bicyclische l-Cadinen, die H. v. Soden und Rojahn schon andeuteten, aber nicht nachwiesen. Als einen Mangel bei den

Untersuchungen Ruzickas und Huyzers muß ich es bezeichnen, daß sie über die optischen Verhältnisse des von ihnen beschriebenen Alkohols $C_{15}H_{25}OH$ nichts aussagen, wo doch H. v. Soden und Rojahn angeben, daß der Alkohol $C_{15}H_{25}OH$ einen α-Wert von annähernd $+36^0$ zeigt, der niedriger siedende Alkohol von der angenommenen Zusammensetzung $C_{15}H_{23}OH$ vermutlich optisch inaktiv ist.[1])

Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die Überlassung von Platin und Palladium meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

II. Zur Nomenklatur in der Caryophyllenreihe

Über die Identität des Humulens mit α-Caryophyllen

In Gemeinschaft mit A. Lewinsohn, A. Loesche, A. Klemm und C. Vielitz[2]) ausgeführte Untersuchungen über das Caryophyllen des Nelkenstiel- und Nelkenblütenöles zeigten, daß die darin enthaltenen Sesquiterpene aus mindestens 2 Isomeren bestehen: dem inaktiven α-Caryophyllen und dem β-Caryophyllen mit einer Drehung $\alpha = -8^0$ bis -9^0. Durch Vergleichsversuche mit Stiel- und Blütenöl fand Vielitz[3]), daß das Blütenöl einheitlicher zusammengesetzt ist; es enthält viel mehr β- als α-Caryophyllen. In beiden Ölen kommt in geringen Mengen noch ein 3., stark nach links drehender Sesquiterpenkohlenwasserstoff vor, der beim Stielöl sich in den ersten Fraktionen anreichert, beim Blütenöl in den letzten, also den höchstsiedenden Anteilen. Näheres ist über diese beiden Kohlenwasserstoffe noch nicht bekannt geworden. Zur Identifizierung des α- und β-Caryophyllens haben wir das Nitrosochlorid, Nitrosat und Nitrosit herangezogen, dagegen nicht den sogenannten Caryophyllenalkohol (richtiger Isocaryo-

---

[1]) Bezüglich des Referates der Arbeit von Ruzicka u. Huyzer über das westindische Sandelholzöl im Chem. Zentralbl. 1928 I, 1864 muß hervorgehoben werden, daß die Ausführungen des Referenten so gehalten sind, als ob erstmalig über dies Öl gearbeitet worden ist, was nach dem vorliegenden Materiale nicht der Fall ist.

[2]) Inaug.-Diss. Leipzig: Lewinsohn 1908, Loesche 1909, Klemm 1909, Vielitz 1912.

[3]) A. a. O., S. 13.

phyllenalkohol), da es bis jetzt noch nicht sicher festgestellt worden ist, von welchem der beiden Caryophyllene er sich ableitet, vermutlich vom aktiven Kohlenwasserstoffe (siehe später!). Wichtig ist die Tatsache, daß das Nitrosochlorid und das Nitrosat optisch inaktiv sind, das Nitrosit dagegen aktiv ist und in Ligroinlösung das außerordentliche hohe spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +1666^0$ besitzt. Im Hinblick auf die weiter unten zu besprechende Arbeit von A. Ch. Chapman möchte ich die bisher noch nicht veröffentlichten Untersuchungsergebnisse meiner Mitarbeiter bei der sorgfältigen und systematischen Fraktionierung der Nelkenölsesquiterpene wiedergeben. Folgende instruktive Tabelle über die Ausbeute an Nitrosochlorid und Nitrosit aus Nelkenstielölsesquiterpenen (nach sechsmaliger Fraktionierung derselben) stellte Herr Lewinsohn[1]) auf:

Siedetemp. der Fraktionen	α	Ausbeute in % an	
		Nitrosochlorid	Nitrosit
1. $128-128{,}5^0{}_{17}$	$-21{,}64^0$	ganz gering	0,5
2. $128{,}5^0{}_{17}$	$-21{,}20^0$		3,5
3. $130-131^0{}_{19}$	$-19{,}28^0$	0,3	—
4. $98-99^0{}_4$	$-19{,}20^0$	2,4	3,6
5. $132-133^0{}_{18}$	$-16{,}96^0$	2	—
6. $126^0{}_{15}$	$-16{,}75^0$	—	2,1
7. $125-126^0{}_{16}$	$-16{,}61^0$	—	2,5
8. $125-126^0{}_{16}$	$-16{,}30^0$	—	3,8
9. $126{,}5-128^0{}_{15}$	$-15{,}-^0$	—	6
10. $133-134^0{}_{18}$	$-14{,}77^0$	2	6,8
11. $129-130^0{}_{15}$	$-12{,}75^0$	3,2	12
12. $130^0{}_{15,5}$	$-10{,}50^0$	4,4	10
13. $129-130^0{}_{14}$	$-9{,}62^0$	4,5	22
14. $129-130^0{}_{14}$	$-8{,}52^0$	3,7	19,5
15. $130-131^0{}_{14}$	$-7{,}48^0$	6	18
16. $129-130^0{}_{14}$	$-6{,}92^0$	11	16,4
17. $130-132^0{}_{14}$	$-5{,}82^0$	12	15,3
18. $130-132^0{}_{16}$	$-5{,}34^0$	12,2	14,6
19. $132-134^0{}_{16}$	$-4{,}22^0$	20,8	8,2

Die Ergebnisse der Lewinsohnschen Tabelle wurden von Herrn Klemm[2]) an Hand von 40 Fraktionen bestätigt. Er

[1]) A. a. O., S. 41 u. 65. [2]) A. a. O., S. 21 u. 39.

sowohl wie Herr Lewinsohn fanden, daß in den mittleren Fraktionen mit α = etwa $-8{,}5^0$ bis $-9{,}5^0$ die Ausbeute an Nitrosit am höchsten ist (22—25 %), daß dagegen in den höchstsiedenden Fraktionen mit $\alpha = -4{,}20^0$ die Ausbeute an Nitrosochlorid am größten ist (20,8—22,4 %). Mit fallendem α-Werte steigen auch die Ausbeuten an Nitrosat, wie aus einer Tabelle von Herrn Loesche[1]) hervorgeht, in der Nitrosat mit Nitrosochlorid und Nitrosit bezüglich der Ausbeute verglichen wird:

Fraktion	α	Ausbeute in % an		
		Nitrosat	Nitrosochlorid	Nitrosit
1.	$-16{,}75^0$	0,6	2	2
2.	$-14{,}77^0$	0,8	2	6,8
3.	$-10{,}30^0$	2,2	4,4	10
4.	$-9{,}32^0$	2,9	4,5	22
5.	$-9{,}12^0$	3,3	3,7	19,5
6.	$-8{,}41^0$	3,8	6	18
7.	$-7{,}30^0$	4,6	11	16,4
8.	$-6{,}21^0$	6,9	12	15,3
9.	$-5{,}15^0$	7,4	12,2	14,6
10.	$-4{,}45^0$	8	20	8,2

Die gefundenen Mengen an Nitrosat sind durchgängig kleiner als die an Nitrosochlorid; dies ist darauf zurückzuführen, daß die Ausscheidungsbedingungen für das Nitrosat nicht so günstige sind wie für das Nitrosochlorid. Diese beiden Verbindungen geben mit Benzylamin identische Nitrobenzylamine (Schmp. 126—128°, Lewinsohn, Loesche), deren optische Inaktivität sichergestellt wurde. Während die Inaktivität beim Nitrosochlorid selbst ermittelt werden kann, ist dies beim Nitrosat wegen seiner geringen Löslichkeit in den verschiedenen organischen Solventien nicht möglich; es muß der Umweg über die Nitrolbenzylaminbase genommen werden. Da nun, wie schon erwähnt, die Ausbeuten an Nitrosochlorid und Nitrosat mit fallendem α-Werte zunehmen, da ferner die Darstellung dieser beiden Additionsverbindungen bei Temperaturen von -15^0 bis -20^0 vorgenommen wird, so ist außer Zweifel, daß das Nitrosochlorid und das Nitrosat sich von

[1]) A. a. O., S. 24.

einem inaktiven Caryophyllenkohlenwasserstoffe ableiten, der wegen anhaftenden aktiven Kohlenwasserstoffs durch fraktionierte Destillation nur sehr schwer in völlig inaktive Form gebracht werden kann. Wenn es A. Ch. Chapman[1]) nicht gelang, den α-Wert seiner Caryophyllenfraktionen auf -5^0 bis -4^0 zu bringen, so lag es vermutlich daran, daß er die höher siedenden Anteile nicht häufig genug durchfraktioniert hat; um dies Ziel zu erreichen, dürfte ein so hohes Vakuum von 3 mm, wie es Chapman anwandte, wohl kaum zweckdienlich sein.

Da Chapman die Sesquiterpene des Nelkenblütenöles benutzte, so ist es angebracht, unsere Ergebnisse bei der Fraktionierung von Caryophyllen aus Blütenöl hier einzufügen. Herr Vielitz[2]) zerlegte 360 g dieses Kohlenwasserstoffs ($\alpha = -9^0$) nach zweimaliger sorgfältiger Fraktionierung bei 10 mm Druck in 12 Anteile und bestimmte die Ausbeute davon an Nitrosochlorid und Nitrosit. Die folgende Tabelle (ebenfalls noch nicht veröffentlicht) gibt ein anschauliches Bild über die Ausbeuteverhältnisse im Vergleiche zu den α-Werten der einzelnen Fraktionen.

Siedetemp. der Fraktionen	Menge in g	α	Ausbeute in % an	
			Nitrosochlorid	Nitrosit
1. $115—116^0_{10}$	28	$-7{,}89^0$	0,88	20,02
2. $116—117^0_{10}$	29	$-8{,}18^0$	1,32	20,24
3. 117^0_{10}	28	$-8{,}35^0$	1,54	19,14
4. $117—118^0_{10}$	25	$-8{,}75^0$	4,84	12,54
5. 116^0_{10}	30	$-8{,}65^0$	1,54	20,46
6. $116—117^0_{10}$	29	$-8{,}90^0$	2,64	19,86
7. $117—119^0_{10}$	26	$-9{,}36^0$	4,62	21,78
8. $117—118^0_{10}$	29	$-8{,}64^0$	2,86	19,88
9. $118—119^0_{10}$	30	$-8{,}75^0$	4,40	18,10
10. $119—120^0_{11}$	26	$-8{,}93^0$	7,70	20,46
11. $120—123^0_{11}$	18	$-9{,}89^0$	10,34	13,20
12. $124—138^0_{11}$	12	$-20{,}25^0$	12,98	Spuren

Erklärend wegen der Divergenz der Siedetemperaturen sei zugefügt, daß die 12 Fraktionen aus den bei der ersten Destil-

[1]) Journ. Chem. Soc. London 1928, S. 785 ff.
[2]) Inaug.-Diss. Leipzig 1912, S. 11.

lation erhaltenen 6 Fraktionen entstanden sind, von denen je 2 für sich zusammen destilliert wurden. Aus dieser Tabelle ersieht man, daß das Drehungsvermögen der einzelnen Fraktionen nur wenig voneinander verschieden ist; die gleiche Beobachtung machte auch Chapman (vgl. u.). Klar tritt der Unterschied in der Zusammensetzung der verschiedenen Fraktionen zutage. Wie bei den Nelkenstielölsesquiterpenen, so nimmt auch bei den Nelkenblütenölsesquiterpenen mit zunehmender Siedetemperatur die Ausbeute an Nitrosochlorid zu, die an Nitrosit ist dagegen in den höchstsiedenden Fraktionen am geringsten. Als Richtschnur kann nicht das Drehungsvermögen gelten im Gegensatze zu der Fraktionierung der Nelkenstielölsesquiterpene.

Um dem Einwande zu begegnen, daß die erwähnten Versuche 15—20 Jahre zurückliegen und daß die Zusammensetzung der Nelkenölsesquiterpene sich unterdessen geändert haben könnte, hat auf meine Veranlassung Herr Dr. Hacker in dankenswerter Weise es unternommen, Restbestände des von Herrn Vielitz 1912 untersuchten Caryophyllens aus Blütenöl ($\alpha = -9{,}35^0$ und $\alpha = -12{,}10^0$), ferner ein von Schimmel & Cie. 1927 überlassenes Rohcaryophyllen von $\alpha = -7{,}44^0$ auf die Ausbeuten an Nitrosochlorid zu prüfen; ist doch das α-Nitrosochlorid (nach unserer Nomenklatur) diejenige Verbindung, welche bei sachgemäßer Darstellung sich am sichersten quantitativ erfassen läßt. Beide Caryophyllenproben wurden zunächst über Na fraktioniert destilliert.

1. 1912er Probe

Die höchstsiedenden Fraktionen mit $\alpha = -10{,}78^0$ bis $-13{,}53^0$ wurden nochmals über Na destilliert und in 4 Anteile zerlegt; das Weitere ist aus der folgende Tabelle zu entnehmen.

Fraktion	Siedetemp. bei 14 mm	Menge	α	Nitrosochloridausbeute
1.	130—131°	26 g	−11,11°	10,3 %
2.	131—132°		−11,62°	
3.	132—134°	15 g	−12,07°	14,4 %
4.	134—136°	8 g	−14,04°	18,9 %

2. 1927er Probe

Auch hier wurden die höchstsiedenden Anteile ($\alpha = -8{,}12^0$ und $-7{,}78^0$) benutzt und in 5 Fraktionen zerlegt.

Fraktion	Siedetemp. bei 12,5 mm	Menge	α	Nitrosochlorid-ausbeute
1.	127°	33 g	− 8,97°	—
2.	127—127,5°		− 9,09°	—
3.	127,5—128°	20 g	− 9,49°	—
4.	128—128,5°		− 9,52°	—
5.	128,5—131°	10 g	−10,13°	14,4 %

Die 1. Fraktion wurde mit der 2. zusammen und die 3. mit der 4. zusammen über Natrium fraktioniert:

Fraktion 1 + 2

Fraktion	12 mm Druck	α	Nitrosochloridausbeute
1.	126°	−11,20°	3,9 %
2.	126—127°	−10,20°	9,8 %
3.	127°	−10,23°	
4.	127—128°	−10,35°	

Fraktion 3 + 4

1.	124—124,5°$_{10}$	−10,9°	—
2.	124,5—125°$_{10}$	− 9,95°	8,6 %
3.	125—126°$_{10}$	−10,7°	—
4.	126—127°$_{10}$	—	—

Beide Caryophyllenproben enthalten in den höchstsiedenden Fraktionen einen ziemlich stark linksdrehenden Kohlenwasserstoff, der das inaktive α-Caryophyllen in seinem optischen Verhalten beeinflußt; es tritt klar hervor, daß mit zunehmender Siedetemperatur trotz zunehmenden α-Wertes die Ausbeute an Nitrosochlorid ansteigt. Um das inaktive α-Caryophyllen von dem linksdrehenden Kohlenwasserstoffe möglichst zu trennen, bedarf es einer so häufigen systematischen Fraktionierung, wie wir sie vor 15 und 20 Jahren durchgeführt haben. Da diese älteren Untersuchungen in ihren Ergebnissen auch jetzt noch zu Recht bestehen, wurde von einer häufigen Fraktionierung abgesehen.

Außer den beiden genannten bicyclischen Kohlenwasserstoffen der α- und β-Reihe kennen wir noch einen dritten, der gleichfalls bicyclisch ist und γ-Caryophyllen von mir genannt wurde (anfangs Isocaryophyllen); ob dieses γ-Caryophyllen als solches schon in den Nelkenölsesquiterpenen vorkommt, ist noch nicht sichergestellt. Es findet sich neben α-Caryophyllen in den Mutterlaugen, die bei der Darstellung des Nitrosits (blauen) zurückbleiben. Rein, insbesondere frei von dem α-Kohlenwasserstoff, erhält man das γ-Caryophyllen beim Erhitzen des

blauen Nitrosits mit Alkohol. γ- und β-Caryophyllen geben, wie ich zusammen mit Herrn K. Meyer[1]) nachweisen konnte, identische Dihydrochloride. Ich mache besonders darauf aufmerksam, daß das γ-Caryophyllen bis jetzt der einzige Caryophyllenkohlenwasserstoff ist, der in chemisch reiner Form darstellbar ist (vgl. hierzu weiter unten Hendersons Bezeichnungsweise β-Caryophyllen!).

1911 und 1912 untersuchte ich in Gemeinschaft mit Herrn M. Ziem[2]) die Sesquiterpene des Hopfenblütenöles, von denen die Hauptmenge nach Chapman[3]) aus einem vom Caryophyllen verschiedenen Sesquiterpenkohlenwasserstoffe bestehen sollte; er nannte ihn Humulen. Wir fanden, daß dieses zum größten Teile aus inaktivem α-Caryophyllen und zu etwa 5% aus β- bzw. γ-Caryophyllen besteht.

In diesem Jahre erschien eine Arbeit von A. Ch. Chapman[4]), betitelt „On the Chemical Individuality of Humulene", worin er auf Grund neuer Untersuchungen über die Sesquiterpene aus Nelkenöl und aus Hopfenblütenöl zu dem Schlusse kommt, daß der Kohlenwasserstoff, den ich als inaktives oder α-Caryophyllen bezeichne, nichts anderes ist als das Humulen des Hopfenblütenöles, mit anderen Worten: Das α-Caryophyllen müsse von jetzt an den von Chapman eingeführten Namen Humulen erhalten. Die Beweisführung, die Chapman hierbei einschlägt, ist in den wichtigsten Punkten folgende. Er benutzte zu seinen Vergleichsversuchen 5 Pfund Caryophyllen, gewonnen aus 40 Pfund Nelkenöl (wohl Nelkenblütenöl?) und aus frischen Hopfen destilliertes Hopfenblütenöl, aus dem er durch Fraktionierung das „Humulen" abschied. Das Rohcaryophyllen zerlegte er nach zweimaliger Fraktionierung bei 3 mm Druck in 2 Anteile; der α-Wert der 1. Fraktion lag bei $-8{,}2°$, der der 2. bei $-9{,}3°$. Chapman stellte aus diesen beiden Caryophyllenfraktionen und aus den Sesquiterpenen des Hopfenblütenöles folgende Derivate her: die Nitrosochloride, Nitrosate und Nitrosite in der üblichen Weise, ferner durch Anlagerung

[1]) Ann. Chem. **388**, 154 (1912).

[2]) Dies. Journ. [2] **83**, 483 (1911); Ann. Chem. **388**, 146 (1912); M. Ziem, Inaug.-Diss. Leipzig 1912.

[3]) Proc. Chem. Soc. **1893**, S. 177; Journ. Chem. Soc. **67**, 60, 780 (1895); **83**, 505 (1903).

[4]) Journ. Chem. Soc. London **1928**, S. 785.

von HCl-Gas Hydrochloride und nach dem Bertramschen Verfahren mittels des Schwefelsäure–Eisessiggemisches Alkohole. Zum Vergleich mögen in der folgenden Tabelle Chapmans Ergebnisse und die von uns erhaltenen gegenübergestellt werden.

Derivate	Chapman		Deussen		
	Die beiden Caryophyll.-fraktionen	Sesquiterp. des Hopfenblütenöles	Caryophyllen: Stielöl	Caryophyllen: Blütenöl	Sesquiterp. des Hopfenblütenöles
Nitrosochlorid	geringe Ausbeute, Schmp. 176°	8 mal größere Ausbeute, Schmp. 176°	größte Ausbeute in der höchstsiedend. Fraktion, Schmp. 177°, optisch-inaktiv		über 100% Ausbeute, Schmp. 177°, optisch-inaktiv
Nitrosat	geringe Ausbeute, Schmp. 163°,	Schmp. 163°	geringe Ausbeute, Schmp. 162°, optisch-inaktiv	—	Ausbeute bis 42%, Schmp. 162° optisch-inaktiv
Nitrosit (blau)	Schmp. 115°	Schmp. 114°	wechselnde Ausbeute, Schmp. 115°, $[\alpha]_D = +1666°$	bessere Ausbeute, Schmp. 115°	Ausbeute bis 40%, Schmp. 116°, $\alpha = 0°$
Hydrochlorid	gute Ausb. aus der 2. Fraktion, Schmp. des Dihydrochlorids 69°	kein festes Produkt	gute Ausbeute an Dihydrochlorid, Schmp. 69—70° [1]	40—60% Dihydrochlorid, 28% in der höchstsied. Fraktion [2]	—
Alkohol	aus der 2. Fraktion reichlich fester Alkohol, Schmp. 94—96°	kein festes Produkt	20—25% β-Isocaryoph.-Alkohol, opt.-aktiv, Schmp. 95,5° u. ca. 5% α-Isocaryoph.-Alkohol, Schmp. 116—117° [3] opt.-inaktiv	Alkohol vom Schmp. 94—96° n. d. Bertramschen Verfahren	—

[1]) F. Weiss, Inaug.-Diss. Leipzig 1927, S. 34.

[2]) K. Meyer, Inaug.-Diss. Leipzig 1912, S. 20.

[3]) Nach dem Verfahren von Asahina-Tsukamoto, vgl. R. Schwechten, Inaug.-Diss. Leipzig 1927, S. 51; dies. Journ. [2] **114**, 120 (1926).

Von Chapman sowohl wie von uns wurden noch folgende übereinstimmende Beobachtungen gemacht. Eine Mischung der Nitrosochloride aus Caryophyllen und aus „Humulen", desgleichen eine Mischung der beiden Nitrosate gaben keine Schmelzpunktserniedrigung, dagegen die Mischprobe der Nitrosite aus Caryophyllen und „Humulen"; Chapman fand hierbei eine Erniedrigung von 20°, wir 17°. Da bei den Nitrosochloriden und Nitrosaten des Caryophyllens und des „Humulens" Schmelzpunktserniedrigung nicht eintritt und da die entsprechenden Derivate beider Kohlenwasserstoffe die gleiche Zusammensetzung haben und optisch-inaktiv sind, so ist man berechtigt, eine Identität der entsprechenden Derivate und der ihnen zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe anzunehmen, d. h. des inaktiven α-Caryophyllens und des inaktiven „Humulens".

Die Ausführungen Chapmans, besonders am Schlusse seiner Arbeit, zeigen, daß auch er Caryophyllen bzw. α-Caryophyllen und Humulen für identisch hält. Auf S. 758 seiner Arbeit kommt er zu dem Schlusse, daß das Rohcaryophyllen aus Nelkenöl im wesentlichen aus Caryophyllen mit einer Drehung von ungefähr $[\alpha]_D = -8°$ besteht und zu etwa 5—10% „Humulen" enthält; er wäre nicht imstande gewesen, eine inaktive Form des Caryophyllenkohlenwasserstoffes zu erhalten. Der Kernpunkt der Sache ist: nach Chapman ist α-Caryophyllen identisch mit dem von ihm als Humulen bezeichneten Kohlenwasserstoffe, nach der von mir vertretenen Ansicht ist Chapmans Humulen identisch mit dem von mir als inaktives α-Caryophyllen bezeichneten Kohlenwasserstoffe.

Gesetzt den Fall, wir bezeichnen α-Caryophyllen als „Humulen", so müßten die optisch-aktiven Kohlenwasserstoffe β- und γ-Caryophyllen α- und β-Caryophyllen genannt werden, was einige Verwirrung anrichten würde. Nun hat aber Wallach[1]) bereits 1892 den Kohlenwasserstoff des Nelkenöles, der das Nitrosochlorid und das Hydrat bzw. den Alkohol liefert, Caryophyllen genannt, während Chapman erst 1893[2]) das „Humulen" aus dem Hopfenblütenöle abschied und durch Derivate charakterisierte. Die Eigenschaften dieser Derivate

[1]) Ann. Chem. **271**, 285 (1892).
[2]) Proc. Chem. Soc. **1893**, S. 177.

waren nach Ansicht von Chapman und anderen Forschern deutlich verschieden von den Eigenschaften der Caryophyllenverbindungen. Erst als es mir in Gemeinschaft mit den Herren Lewinsohn und Loesche gelang, das Caryophyllennitrosochlorid und -nitrosat rein darzustellen, trat die Übereinstimmung in den Eigenschaften dieser Verbindungen mit den entsprechenden aus „Humulen" zutage. Nach dieser Feststellung konnte von uns die Identität der Derivate des Humulens mit den des α-Caryophyllens ausgesprochen werden. Unzweckmäßig ist es aber noch aus folgendem Grunde, α-Caryophyllen als Humulen zu bezeichnen. 1904 schlug Lintner[1]) für die α-Säure der Hopfenbittersäuren den Namen Humulon vor, vermutlich ohne Kenntnis, daß Chapman den Sesquiterpenkohlenstoff aus Hopfenblütenöl Humulen genannt hat.[2]) Da nun die Konstitution des Humulons von der des Humulens bzw. α-Caryophyllens verschieden ist, so würde eine unheilbare Verwirrung eintreten, wenn die α-Caryophyllenverbindungen nach dem Vorschlage von Chapman Humulenderivate genannt würden.

Kritisches zu den Arbeiten von G. G. Henderson und Mitarbeitern[3])

Bei seinen Untersuchungen benutzt Henderson ein Caryophyllenpräparat, das er als β-Caryophyllen bezeichnet. Dies β-Caryophyllen stellte er auf folgende Weise her.[4]) Handelscaryophyllen, das einige Zeit über Ätzkali gestanden hatte, wurde im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen; die Hauptmenge ging bei $118—119_{9,7}$ über. Wie ich oben schon ausführte und früher[5]) angab, läßt sich das Gemisch von β- und α-Caryophyllen durch fraktionierte Destillation — auch durch häufige — nur unvollkommen trennen; als Beleg hierfür können auch die vorhin erwähnten Ausführungen Chapmans herangezogen werden, dem es nicht gelang, den α-Wert der höher siedenden Fraktionen des Caryo-

[1]) Z. f. d. ges. Brauwesen, nach Chem. Zentralbl. **1904** II, 1227.

[2]) Vgl. auch meine Ausführungen darüber in dies. Journ. [2] **117**, 280 (1927), vom Chem. Zentralbl. nicht referiert.

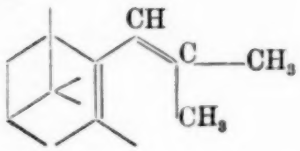
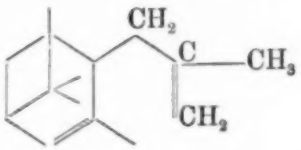
[3]) Journ. Chem. Soc. London **1925**, S. 1944; **1926**, S. 62 u. 164.

[4]) A. a. O. **1925**, S. 1945.

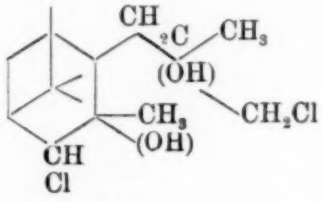
[5]) Z. f. angew. Chem. **36**, 348 (1923).

phyllens auf -4^0 bis -5^0 herabzudrücken. Der einzige Caryophyllenkohlenwasserstoff, der rein darzustellen ist, ist das γ-Caryophyllen. Die Bezeichnungsweise β-Caryophyllen ist deshalb ungenau und zu ersetzen durch β,α-Caryophyllen. Schwerwiegender sind die Beanstandungen, die einige Angaben Hendersons in seiner Arbeit „The Chemistry of the Caryophyllene Series" von 1926 betreffen. Unbekannt sind Henderson wie scheint die Versuche von Herrn E. Ober und mir[1]) geblieben, wo wir Schwefel auf Caryophyllen einwirken ließen, ebenfalls unbekannt ist Henderson die Arbeit von Asahina und Tsukamoto[2]) über die empfehlenswerte Darstellung von α- und β-Isocaryophyllenalkohol. Auf eine Ungenauigkeit in der Nomenklatur Hendersons muß ich noch hinweisen.

In seiner Einleitung zu der Arbeit von 1926 nimmt er Bezug auf die von Semmler aufgestellten Caryophyllenformeln:

I  und II 

Nach Semmler ist I das Caryophyllen mit dem Terpinolentyp, von mir β-Caryophyllen genannt, II das Caryophyllen mit dem Limonentyp, von mir γ-Caryophyllen genannt.[3]) Henderson ließ auf „β-Caryophyllen" unterchlorige Säure einwirken und erhielt hierbei eine Verbindung $C_{15}H_{24}Cl_2(OH)_2$, vermutlich ein Dichlorhydrin. Er fährt dann folgendermaßen fort: „If β-Caryophyllene has the constitution (II) given above, the constitution of the dichlorohydrin may be represented by the form (III). . ."

III 

[1]) Z. f. angew. Chem. **36**, 349 (1923).
[2]) Journ. Pharm. Soc. Japan von 1922; vgl. auch oben S. 140.
[3]) Z. f. angew. Chem. **36**, 349 (1923).

Das von Henderson für β-Caryophyllen herangezogene Formelbild II stellt die Konstitution des von mir als γ-Caryophyllen bezeichneten Kohlenwasserstoffes dar. Es dürfte unstatthaft sein, ohne Angabe des Grundes dem β-Caryophyllen die Konstitution des γ-Kohlenwasserstoffes beizulegen.[1])

[1]) Daß die Formeln für β- und γ-Caryophyllen nach neueren Untersuchungen [dies. Journ [2] **117**, 279 (1927)] von mir etwas abgeändert worden sind, sei kurz erwähnt.